TS. NGUYỄN THANH HỒNG

CƠ SỞ HÓA HỌC PHỐI TRÍ



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

HÓA HỌC PHỐI TRÍ

TS. NGUYỄN THANH HỒNG

CƠ SỞ
HOÁ HỌC PHỐI TRÍ

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT

LỜI NÓI ĐẦU

Cơ sở của hoá học phối trí được Werner Alfred đặt nền móng từ cuối thế kỉ 19. Ngày nay, môn hoá học phối trí trở thành một trong những hướng chủ đạo của hoá học vô cơ. Không chỉ nắm phần chủ đạo trong hoá học vô cơ, môn hoá học phối trí dần dần đã có những vị trí nổi bật trong các môn khoa học khác, như: hoá học hữu cơ, hoá học phân tích, hoá lí, và ngay cả trong hoá sinh.

Tuy nhiên, vào thời kì cuối thế kỉ 19, đầu thế kỉ 20 sự phát triển của hoá học nói chung, và hoá học hữu cơ nói riêng, nằm trong tầm kiểm soát của thuyết hoá trị, một lí thuyết thống lĩnh thời đó. Trong buổi bình minh của mình, hoá học phối trí vượt lên lí thuyết chưa hoàn chỉnh đó. Ngay từ năm 1893 Werner đã chỉ ra rằng, yếu tố quyết định cấu tạo của hợp chất phối trí không phải là hoá trị của kim loại hoặc nguyên tử trung tâm khác, mà là số lượng các nhóm nào đó liên kết trực tiếp với nguyên tử trung tâm, tức là số phối trí của nó. Những nhóm nào đó phải ở bên ngoài khối cầu của nguyên tử trung tâm và tồn tại như những ion liên kết chỉ bằng lực tĩnh điện. Vào năm 1911 ông áp dụng ý tưởng này thành công trong việc tách các đồng phân quang học cho một số hợp chất phối trí.

Đến năm 1916 Lewis G. N. đã hoà hợp ý tưởng của Werner với các lí thuyết hoá trị sơ khai bằng thuyết điện tử hoá trị của mình. Tiếp sau đó, năm 1927 lí thuyết của Lewis được Sidgwick N. V. áp dụng rộng rãi vào hoá học phối trí. Về sau quá trình bị chậm lại. Để phát triển liên tục và đầy đủ, hoá học phối trí cần các phương pháp của hoá lí, hoá lí thuyết và hoá hữu cơ. Chính vì thế, mà Chatt J., đã nói là hoá học phối trí là nơi gặp gỡ của tất cả các môn hoá học.

Vậy, hoá học phối trí là gì và nó giải quyết những vấn đề cơ bản nào? Cuốn sách này được viết ra với mong muốn cung cấp cho bạn đọc những hiểu biết cơ bản về môn hoá học phối trí, và trả lời được những câu hỏi nêu trên.

Các hợp chất phối trí không chỉ tồn tại ở dạng tinh thể mà còn tồn tại trong dung dịch. Hai dạng hợp chất phối trí này có những đặc trưng hoàn toàn khác nhau. Đặc trưng của các hợp chất ở dạng tinh thể là hình thù và cấu tạo tinh thể, còn đặc trưng của các hợp chất trong dung dịch là độ bền của chúng.

Tác giả hi vọng cuốn sách này sẽ đáp ứng phần nào những yêu cầu của đông đảo bạn đọc và rất mong nhận được ý kiến đóng góp cho cuốn sách để nâng cao chất lượng sách cho các lần xuất bản sau.

Thư góp ý xin gửi về địa chỉ Chi Nhánh Nhà Xuất Bản Khoa Học và Kỹ Thuật: 28 Đồng Khởi, Q.1, Tp. HCM.

Điện thoại : (08) - 8225062 - 8296628.

Chân thành cảm ơn bạn đọc.

Tác giả

Chương 1

MỞ ĐẦU

I. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN CỦA HÓA HỌC CÁC HỢP CHẤT PHỐI TRÍ

Hóa học các hợp chất phối trí nghiên cứu các ion và các phân tử, bao gồm *phần tử trung tâm* và các *phối tử* phối trí quanh nó. Phần tử trung tâm còn được gọi là tâm hoặc nhân phối trí. Các ion phức nhiều-nhân chứa một số các phần tử trung tâm. Khái niệm "hợp chất phức" rộng hơn khái niệm "hợp chất phối trí". Hợp chất phức bao gồm cả các phức chất phân tử, trong đó không thể chỉ rõ tâm phối trí, và các hợp chất đưa vào.

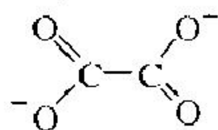
Hóa học các hợp chất phối trí là một phần của hóa học vô cơ, bao trùm các hợp chất vô cơ thuần túy và cả các hợp chất chứa các phối tử có bản chất hữu cơ. Các phối tử, về nguyên tắc, *không liên kết với nhau mà đẩy lẫn nhau*. Giữa các phối tử có thể có các lực hấp dẫn liên phân tử kiểu liên kết hydro. Các phối tử có thể liên kết với nguyên tử trung tâm bằng các liên kết hai-tâm α, π, β và bằng các liên kết nhiều-tâm. Trong các liên kết hai-tâm nhân – phối tử có thể chỉ rõ các nguyên tử của phối tử, những nơi mà phối tử thực hiện liên kết với phần tử trung tâm. Thường người ta gọi những nguyên tử đó là những *nguyên tử cho*.

Tổ hợp của các phối tử liên kết trực tiếp với nhân được gọi là *cầu phối trí nội*, còn số các nguyên tử hoặc các nhóm nguyên tử phối trí với phần tử trung tâm, trong hợp chất đang xét, được gọi là *số phối trí*. Nếu liên kết nhân – phối tử là liên kết hai-tâm thì số phối trí bằng số liên kết σ, do phần tử trung tâm tạo nên, tức là bằng số các nguyên tử cho, láng giềng trực tiếp với nguyên tử cho. *Độ răng* (dung lượng phối trí) của phối tử là số nguyên tử của phối tử tạo nên các liên kết phối trí trong hợp chất đã cho, tức là số chỗ mà phối tử chiếm được trong cầu phối trí.

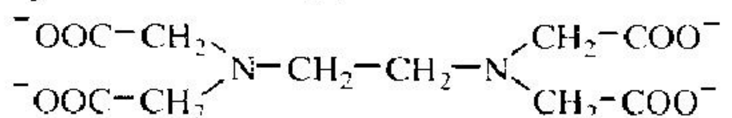
Nếu liên kết nhân – phối tử là nhiều-tâm, ví dụ trong dibenzencrom $Cr(C_6H_6)_2$, thì việc chỉ ra các nguyên tử cho trong phối tử, việc xác định độ răng của phối tử và số phối trí của nhân trong phức chất trở nên không thể thực hiện được. Trong một số trường hợp, ví dụ đối với các phức olefin có thể xem xét liên kết bội trong phối tử

như là đương lượng của nguyên tử cho, nhờ phương thức nhân tạo này mà bảo toàn được các khái niệm độ răng và số phối trí.

Các phối tử một răng chỉ dùng một nguyên tử cho và chiếm một chỗ phối trí (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, SCN^-, CN^-, NO_2^-, NO_3^-, CO, H_2O, NH_3, v.v...). Ví dụ cho các phối tử đa răng có thể đơn cử ion oxalat



, etylendiamin $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$, anion axit etylendiamintetraacetic



Thuật ngữ "hóa trị" được áp dụng, một mặt, để chỉ ra số lượng các liên kết cộng hóa trị giữa các nguyên tử, mặt khác, như là từ đồng nghĩa của bậc oxi hóa. Từ sự đa nghĩa của thuật ngữ này mà nó không được dùng trong hóa học các hợp chất phối trí. Thay cho thuật ngữ đó người ta dùng các khái niệm khác chính xác hơn: bậc oxi hóa và số phối trí.

Bậc oxi hóa (*hóa trị điện*) của ion trung tâm, đó là hiệu số điện tích của phần tử phức và tổng các điện tích hình thức của các phối tử. Khi tính toán bậc oxi hóa người ta thừa nhận rằng, khi phối trí các phối tử không thay đổi điện tích hình thức của mình. Ví dụ, ion $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ liên quan tới các dẫn xuất Co^{3+}, sau khi ấn định NH_3 có điện tích bằng không như là phân tử trung hòa, còn ion $[Co(SCN)_4]^{2-}$ - liên quan tới các dẫn xuất Co^{2+}, sau khi thừa nhận nhóm SCN^- có điện tích –1, như trong các thiocyanat của các kim loại kiềm.

Khái niệm bậc oxi hóa rất thuận lợi khi phân loại các hợp chất, nhưng chỉ có tính qui ước, vì nó không cho biết số nguyên tử liên kết với ion kim loại và nó cũng không cho biết số lượng liên kết tạo nên với kim loại. Ví dụ, trong hợp chất $Ni(CO)_4$ thì nguyên tử nikel có hóa trị điện bằng không, mặc dù nó liên kết với bốn phân tử CO và tạo nên ít nhất bốn liên kết.

Khái niệm về bậc oxi hóa cần phải được phân tích với ba quan điểm: một là, nó có được xác định trong chừng mực đơn trị hay không; hai là, nó có tương ứng với sự phân bố thực các điện tích trong phần tử phức và ba là, các số liệu về sự phân bố điện tích có đặc trưng cho trạng thái hóa trị của ion trung tâm hay không.

Tính toán về hóa trị điện hình thức sẽ gặp khó khăn, nếu phối tử tự do có thể tồn tại trong một số dạng khác biệt với điện tích. Ví dụ, vì có tồn tại các ion I^- và I_3^- và tồn tại cả phân tử I_2 nên không thể căn cứ vào công thức để xác định điện hóa trị của tali trong TlI_3 là bao nhiêu: hoặc Tl^+ liên kết với I_3^- ($I^- + I_2$), hoặc Tl^{3+} liên kết với ba I^-.

Trong thực tế tồn tại cả hai hợp chất không khác biệt nhau về phép tính tỉ lệ hợp thức. Những khó khăn lớn đã xuất hiện khi phối tử là hydro hoặc tàn tích của hydrocacbon: thực tế, về hình thức các hydrua có thể được coi như các dẫn xuất của H^+, H^0 và H^-, còn các hợp chất hữu cơ-kim loại – là dẫn xuất của các gốc hoặc các anion.

Trong hóa học hữu cơ người ta không thừa nhận khái niệm hóa trị điện, thêm vào đó một trong những nguyên nhân để người ta không thừa nhận là, có những khó khăn đã xuất hiện khi tính toán hóa trị điện hình thức của các nguyên tử cacbon tham gia vào các liên kết -C-C-C-. Sự tồn tại của những liên kết kim loại-kim loại và kim loại-cacbon trong hợp chất phức cũng làm khó khăn nhiều trong việc tính toán hóa trị điện của ion kim loại. Tuy nhiên, trong đa số các hợp chất phối trí thì hóa trị điện được tính một cách chính xác.

Ý tưởng về hóa trị điện dựa trên khái niệm ion của Berzelius. Hãy hình dung sự tạo thành ion phức, ví dụ $[CoCl_4]^{2-}$ từ các ion tự do Co^{2+} và Cl^-, diễn ra theo hai giai đoạn: giả sử thoạt đầu ion giả định $[CoCl_4]^{2-}$ được tạo thành với đặc trưng ion thuần túy của liên kết không có phân cực. Sự phân bố điện tích trong ion như thế (2^+ trên Co và 1^- trên Cl) phù hợp với hóa trị điện hình thức của các phần tử. Khi chuyển sang sự phân bố thực các điện tích thì xảy ra sự chuyển một phần các điện tử cho từ các phối tử đến ion kim loại, kèm theo sự giảm điện tích dương hiệu dụng của ion trung tâm, giảm điện tích hiệu dụng của các phối tử và giảm độ phân cực của liên kết. Quá trình này đôi khi được giải thích như là phản ứng nội phân tử oxi hóa – khử. Như thế, điện tích hiệu dụng của Co^{2+} và Cl^- trong $[CoCl_4]^{2-}$ theo môđun ít hình thức (của hai và một đơn vị tương ứng). Như vậy, hóa trị điện không phản ánh bức tranh thực của khái niệm điện tích trong các hợp chất.

L. Poling đề xuất "nguyên lí âm điện", theo đó điện tích hiệu dụng trên các nguyên tử bị giảm với mức độ mà theo môđun không vượt quá đơn vị. Theo nguyên lí này thì các ion như Fe^{3+}, La^{3+}, Th^{4+}, cần phải mang điện tích hiệu dụng thấp hơn đáng kể điện tích hình thức. Tuy nhiên, nhiều kết quả nghiên cứu về sau cho thấy, trong hàng loạt

các hợp chất điện tích hiệu dụng của cation gần với điện tích hình thức. Chẳng hạn, bằng phương pháp quang phổ tia X trong aqua-ion Zn^{2+} (dung dịch nước) đã xác định điện tích trên Zn gần +2, trong tinh thể acetylacetonat kẽm thì điện tích trên Zn là +1,8, trong tinh thể $CrSO_4.7H_2O$ thì điện tích trên Cr là +1,9, trong cyclopentadienid mangan $Mn(C_5H_5)_2$ thì điện tích trên Mn là +1,5. Trong phép tính cơ học lượng tử của ion NiF_6^{4-} bằng phương pháp Rutan đã nhận được điện tích trên Ni, bằng +1,82. Trong khi đó, theo nguyên lí trung hòa điện thì điện tích trên Cr trong K_2CrO_4, được xác định cũng bằng phương pháp phổ tia X, bằng +0,2 trong khi điện tích hình thức bằng +6.

Trong các ion phức với ion âm hình thức của kim loại, ví dụ trong $Mn(CO)_5^-$, $Co(CO)_4^-$, v.v..., điện tích âm được phân bố giữa các phối tử. Khi đó điện tích hiệu dụng của ion kim loại, theo nguyên tắc, là dương.

Đặc trưng phân bố điện tích trong phần tử phức không giải quyết được vấn đề về trạng thái hóa trị của ion trung tâm. Theo nguyên lí, sau khi tạo thành hợp chất thì cái cần phải xem xét là các quĩ hàm phân tử (molecular orbital) vừa tạo thành, chứ không phải các quĩ hàm hóa trị của nguyên tử. Tuy nhiên hàng loạt những sự gần đúng có thể chấp nhận được, đôi khi lại cho phép coi các quĩ hàm nguyên tử (atomic orbital) của ion kim loại trung tâm được bảo toàn khi đưa nó vào phần tử phức, nhưng các quĩ hàm nguyên tử phải chịu sự nhiễu loạn dưới tác dụng của các phối tử, nhân cơ hội này có thể thay đổi trật tự lấp đầy điện tử của chúng. Phù hợp với điều đó, ion Fe^{3+}($3d^5$) trong phần tử phức có thể có tất cả các điện tử không ghép đôi (3*d* [↑|↑|↑|↑|↑] 4*s*[ ] 4*p*[| |]) và spin tổng bằng 2,5 hoặc với các điện tử bắt buộc phải ghép đôi (3*d* [↑↓|↑↓|↑| |] 4*s*[ ] 4*p*[| |]) và spin tổng bằng 0,5. Phương án thứ nhất được thực hiện trong ion $[FeF_6]^{3-}$, còn phương án thứ hai được thực hiện trong ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Do các tính chất từ học, phổ học và động học của các phức này khác nhau đến mức người ta phải thảo luận các phức cao spin và thấp spin Fe^{3+} riêng biệt nhau, mặc dù không loại trừ khả năng điện tích hiệu dụng trên Fe trong cả hai trường hợp là giống nhau.

Đại lượng spin xác định các tính chất từ học của phức chất, vì vậy khi so sánh các phức chất với nhau, ngoài hóa trị điện, phải kể đến trạng thái từ của ion kim loại.

Số phối trí được xác định một cách chắc chắn nhờ các phương pháp phân tích cấu trúc bằng tia X được dùng để xác lập cấu trúc của phức chất. Không thể xác định số phối trí chỉ dựa trên cơ sở các số liệu phân tích hóa học và công thức của hợp chất. Cần phải biết rằng, trong nhiều solvat tinh thể, kể cả các hydrat tinh thể và các ammiacat, một phần các phân tử dung môi không liên kết với ion kim loại trung tâm. Chẳng hạn, trong $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ thì ion đồng phối trí với bốn phân tử nước và hai ion sulfat, mỗi ion sulfat lại liên kết với một ion Cu^{2+}. Phân tử nước thứ năm phân bố ở cầu ngoài và liên kết với các phần tử cầu nội bằng các liên kết hydro. Đối với các phối tử đa-răng luôn luôn không rõ chúng thể hiện độ răng nào trong hợp chất đã cho. Trong các phức đa-nhân có một số phối tử phối trí đồng thời với một số ion kim loại.

Khi nghiên cứu cấu trúc của các phức chất trong dung dịch đôi khi người ta cũng thành công trong việc ứng dụng phân tích cấu trúc bằng tia X, tuy nhiên, các phương pháp phổ học vẫn được dùng thường xuyên hơn: nghiên cứu phổ hồng ngoại và phổ điện tử của hợp chất. Khi đó số phối trí được xác định hoặc là nhờ sự kiến giải lí thuyết các phổ hoặc là nhờ sự ngoại suy từ sự phù hợp giữa số phối trí và các phổ đối với những hợp chất giống nhau.

Việc xác định số phối trí đối với các phức chất trong dung dịch là vô cùng khó khăn. Đặc biệt, không thể xác định số hydrat đối với một số ion-aquo.

Con số cho biết có bao nhiêu liên kết không ion (các liên kết với một phần nhất định của cộng hóa trị) mà ion trung tâm tạo nên, được gọi là *cộng hóa trị*. Số phối trí là giá trị tối thiểu của cộng hóa trị. Việc áp dụng khái niệm cộng hóa trị trong các hệ với các liên kết nhiều tâm gặp nhiều khó khăn.

Số phối trí trùng khớp với số các liên kết σ do nguyên tử tạo nên. Cộng hóa trị có thể lớn hơn số phối trí (lớn hơn số liên kết σ), nếu còn có các liên kết π hoặc liên kết δ.

Thực tế, cộng hóa trị luôn luôn cao hơn hóa trị-điện hình thức. Chẳng hạn, Be^{2+} luôn luôn tạo nên bốn liên kết σ với các phối tử, phân bố theo khối bốn mặt, khi đó có tám điện tử dùng chung. Các ion Ce^{4+} và Th^{4+} có số phối trí 8, do đó giá trị tối thiểu của cộng hóa trị bằng tám.

Cộng hóa trị và số phối trí – các đại lượng không cố định, phụ thuộc vào hàng loạt các yếu tố: kiểu liên kết, các tương quan thể tích, v.v... Ví dụ, ion Co^{2+} trong phức màu xanh rực rỡ $[Co(SCN)_4]^{2-}$ có số phối trí 4, còn trong ion-aquo màu hồng $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ thì số phối trí là 6. Ion-cacbonat trong ion phức $[Co(NH_3)_4CO_3]^+$ chiếm hai chỗ trong cầu phối trí, còn trong ion $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ nó chỉ chiếm có một chỗ; ion Co^{3+} trong cả hai ion đó có số phối trí 6. Nói chung, số phối trí 6 đặc trưng cho Co^{3+} và Cr^{3+}; đối với ion Ag^+ số phối trí đặc trưng là 2; đối với Hg^{2+} - số phối trí 4. Một loại ion kim loại có thể tạo ra hàng loạt các phân tử phức với cùng một loại phối tử, trong đó các số phối trí hoàn toàn khác nhau; chẳng hạn, các ion $[CuCl_4]^{2-}$ trong $Cs_2[CuCl_4]$ và $[CuCl_5]^{3-}$ trong $[Cr(NH_3)_6][CuCl_5]$. Trong các hợp chất $Na_3[TaF_8]$, $K_2[TaF_7]$, $Cs[TaF_6]$ có chứa các ion phức $[TaF_8]^{3-}$, $[TaF_7]^{2-}$, $[TaF_6]^-$.

II. DANH PHÁP CỦA CÁC HỢP CHẤT PHỐI TRÍ

Khi tạo nên tên gọi của ion phức người ta sử dụng các nguyên tắc sau đây:

1- Thêm hậu tố "o" vào tên gọi của các phối tử-anion (sulfato-, cloro-, oxalato-); tên gọi của các phối tử trung hòa, không tính đến tên gọi của phân tử phối trí nước "aquo", không có hậu tố (ammin-, pyridin-).

2- Số nhóm phối trí của mỗi loại được thể hiện bằng các tiền tố Hy lạp mono-, di-, tri-, tetra-, v.v... Nếu các phối tử là phức tạp, thì người ta sử dụng các tiền tố *bis-*, *tris-*, *tetrakis-*. Tiền tố mono- thường được bỏ qua.

3- Để tạo nên tên gọi của phần tử phức, đầu tiên người ta đếm các phối tử-anion, các phối tử-phân tử, sau đó chỉ ra nguyên tử trung tâm. Ghi lại công thức của ion phức theo trật tự ngược lại. Người ta thường phân biệt phần tử phức bằng các ngoặc vuông.

Bậc oxi hóa của nguyên tử trung tâm theo hệ thống IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) được biểu thị bằng chữ số La Mã trong dấu ngoặc sau tên gọi của phần tử phức. Nếu phần tử phức là anion, thì tên gọi của nó được kết thúc bằng hậu tố "at". Như vậy, hợp chất $[Co(NH_3)_5Cl]$ theo hệ thống IUPAC có tên gọi là cloropentammincobalt(III)clorua. Tiền tố *mono-* ở đây được bỏ qua, các chữ cái *a* trong "penta" và trong "ammin" dính liền lại với nhau.

Hợp chất $NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ – gọi là muối Reineke – cần phải được gọi là tetracyanodiammincromat (III) ammoni. Các phức chất của anion CNS^- được gọi là thiocyanat, nếu sự phối trí đi qua các nguyên tử lưu huỳnh (ví dụ, trong $Hg(SCN)_4^{2-}$) hoặc isothiocyanat, nếu sự phối trí đi qua nguyên tử nitơ (ví dụ, trong $FeNCS^{2+}$).

Có thể so sánh danh pháp IUPAC với danh pháp Geneva trong hóa học hữu cơ; ngoài ra còn nhiều tên gọi "thực tế" và "hợp lí" của các hợp chất phức. Hàng loạt tên gọi của các muối Co^{3+}: muối màu vàng (luteo), muối màu hồng (roseo), muối màu xanh lá cây (praseo), v.v... - dựa trên cơ sở màu sắc của chúng. Không ít các muối được gọi theo tên của các nhà hóa học đã phát hiện ra chúng (muối Reineke $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$).

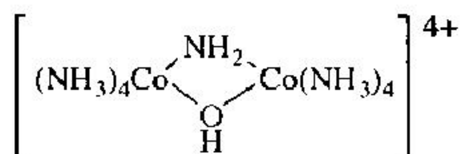
Hệ thống của Werner khác với hệ thống IUPAC ở chỗ không có chữ số chỉ ra bậc oxi hóa. Vai trò đó được tiền tố trong tên gọi của kim loại thực hiện:

Hóa trị..................	1+	2+	3+	4+	5+	6+	7+	8+
Tiền tố................	"a"	"o"	"i"	"e"	"an"	"on"	"in"	"en"

Như vậy, theo hệ thống này thì ion $Ag(NH_3)_2^+$ sẽ có tên diamminargenta-ion, $CoSCN^+$ - monocyanocobalto-ion, $FeSCN^{2+}$ - monocyanoferi-ion, $SbCl_6^-$ - hexaclorostibanan-ion.

Nếu trong ion có chứa các nhóm cầu nối, thì những nhóm đó được nhắc đến sau tất cả các phối tử, phía trước chúng có chữ cái μ; nhóm cầu nối OH^- được gọi là nhóm *ol*.

Ion

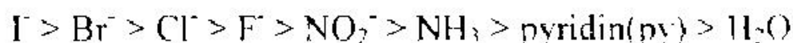


được gọi là ion octammin-μ-amido-ol-dicobalt(III).

Người ta đã tạo được một hệ thống cho phép chỉ rõ cấu tạo của cầu phối trí và phương pháp liên kết các phối tử khi đặt tên cho phần tử phức, và như vậy là phân biệt được các đồng phân hình học của các hợp chất phức. Hệ thống này bao gồm các cấu hình lí tưởng hóa chính yếu nhất của cầu phối trí. Mỗi cấu hình được gán cho một chỉ số bằng số - chính là số phối trí - và bằng chữ cái. Mỗi một nguyên tử cho (hoặc mỗi một nhóm chức, hoặc toàn bộ một phối tử) được gán cho một chỉ số bằng chữ cái La tinh nhỏ, xác định vị trí của phần tử đó

trong cầu phối trí. Các cấu hình lí tưởng và các chỉ số tương ứng với chúng được giới thiệu trong bảng 1.1.

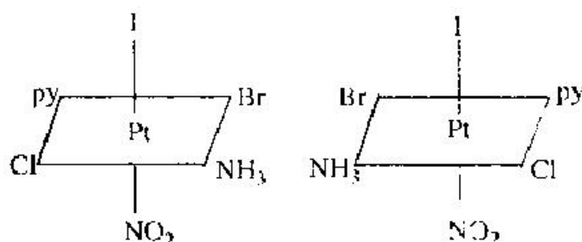
Để tránh sự xuất hiện của những tên gọi khác nhau của cùng một phần tử phức, cần thiết phải đưa vào điều kiện bổ sung về mức độ quan trọng của các phối tử, ví dụ qui định rằng trong dãy:



$$I^- > Br^- > Cl^- > F^- > NO_2^- > NH_3 > \text{pyridin(py)} > H_2O$$

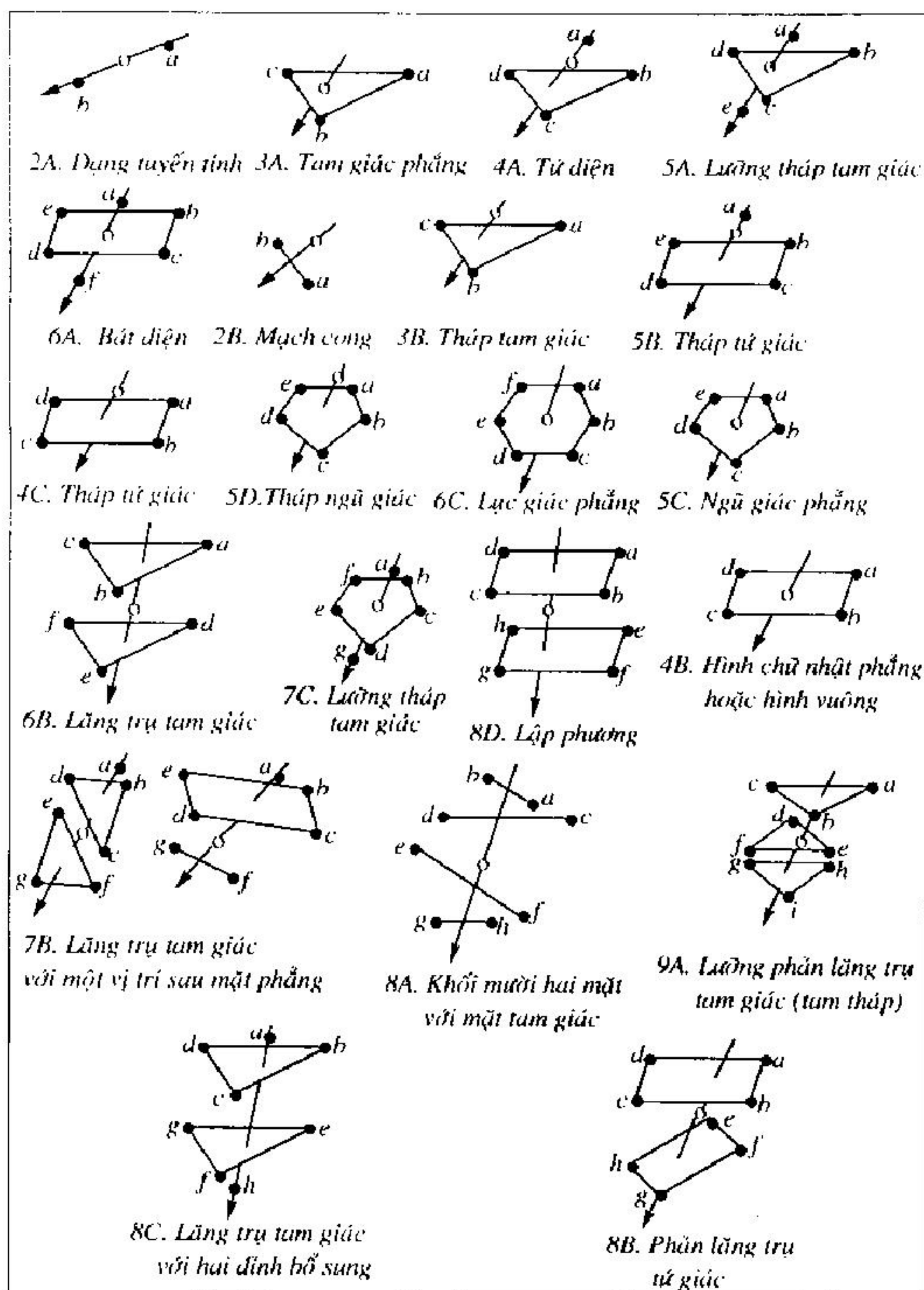
mức độ quan trọng của phối tử giảm.

Tên gọi của một số phối tử được viết tắt ngắn gọn, ví dụ pyridin được viết tắt là (py), xem bảng 1.2. Khi đặt tên cho phức chất cần phải làm sao cho chỉ số được gán đầu tiên cho phối tử nào được xếp trước trong dãy mức độ quan trọng trên đây. Khi đó $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ cần phải được đặt tên là ion *a, b, c, d, e*-pentammin-*f*-aquo-6A-coban(III). Để viết tên gọi của các cấu trúc bát diện đồng phân (hình 1.1) cần phải đặt anion iodua vào vị trí *a*, còn ở vị trí *b* là bromua. Khi đó đồng phân thứ nhất là *a*-iodo-*b*-bromo-*c*-ammin-*d*-cloro-*e*-pyridin-*f*-nitro-6A-platin(IV), còn đồng phân thứ hai là *a*-iodo-*b*-bromo-*c*-pyridin-*d*-cloro-*e*-ammin-*f*-nitro-6A-platin(IV).



Hình 1.1. Các cấu trúc bát diện đồng phân

Bảng 1.1. Các cấu hình lí tưởng hóa của cầu phối trí



2A. Dạng tuyến tính
3A. Tam giác phẳng
4A. Tứ diện
5A. Lưỡng tháp tam giác
6A. Bát diện
2B. Mạch cong
3B. Tháp tam giác
5B. Tháp tứ giác
4C. Tháp tứ giác
5D. Tháp ngũ giác
6C. Lục giác phẳng
5C. Ngũ giác phẳng
6B. Lăng trụ tam giác
7C. Lưỡng tháp tam giác
8D. Lập phương
4B. Hình chữ nhật phẳng hoặc hình vuông
7B. Lăng trụ tam giác với một vị trí sau mặt phẳng
8A. Khối mười hai mặt với mặt tam giác
9A. Lưỡng phản lăng trụ tam giác (tam tháp)
8C. Lăng trụ tam giác với hai đỉnh bổ sung
8B. Phản lăng trụ tứ giác

Bảng 1.2. Tên viết tắt của các phối tử

Tên gọi	Tên viết tắt của phối tử	Công thức
Etylendiamin	en	$NH_2CH_2CH_2NH_2$
Pyridin	py	N
Etylendiamintetraacetat-ion	EDTA hoặc Y	$(^-OOC-CH_2)_2N-CH_2CH_2-N(CH_2-COO^-)_2$
Trimetylendiamin	trim	$NH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$
Propylendiamin	pn	$NH_2-CH(CH_3)-CH_2NH_2$
Pycrat-ion	Pic	^-O, NO_2, NO_2, NO_2
Thioure	Thio	NH_2CSNH_2
Tetrahydrofuran	THF	H_2C-CH_2, H_2C, CH_2, O
2,2'-Dipyridin	dipy	N, N
Quinolin	quin	N
Nitrilotriacetat	NTA	$^-OOC-CH_2-N(CH_2-COO^-)-CH_2-COO^-$
Dietylentriaminpentaacetat	DETPA	$(^-OOC-CH_2)_2N-CH_2CH_2-N(CH_2-COO^-)-CH_2CH_2-N(CH_2-COO^-)_2$
Trietylenpentaminhexaacetat	TETHA	$(^-OOC-CH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO^-)-CH_2CH_2-N(CH_2COO^-)-CH_2CH_2N(CH_2-COO^-)_2$
Tetraetylenpentaminheptaacetat	TEPHA	$(^-OOC-CH_2)_2NCH_2CH_2N(CH_2COO^-)CH_2CH_2-N(CH_2COO^-)-CH_2CH_2N(CH_2COO^-)CH_2CH_2N(CH_2-COO^-)_2$
Oxit pyridin	pyO	N^+-O^-
Oxit quinolin	quinO	N^+-O^-
Tetraphenylcyclobutadien	TPhCB	$C_6H_5-C=C-C_6H_5$, $C_6H_5-C=C-C_6H_5$

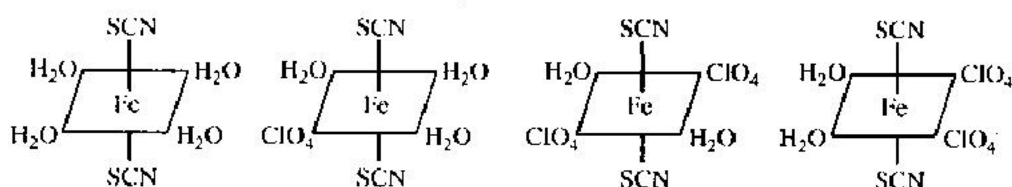
III. CÔNG THỨC ĐẦY ĐỦ VÀ RÚT GỌN CỦA CÁC HỢP CHẤT PHỐI TRÍ

Công thức đầy đủ của phần tử phức bao quát tất cả các phối tử của cầu phối trí nội và chỉ ra cách thức liên kết chúng với nhau.

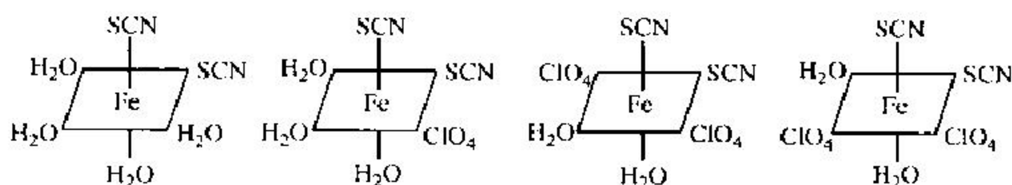
Trong trường hợp không thể ghi được công thức đầy đủ của hợp chất, thì người ta mô tả thành phần của nó bằng công thức rút gọn hoặc áp dụng thuật ngữ "sản phẩm cộng" (adduct) (đối với các chất nhận được từ kết quả của phản ứng cộng) và ghi lại dưới dạng công

thức của các chất ban đầu nối với nhau bằng dấu chấm, ví dụ $BI_3{\cdot}PI_3$ hoặc $CuSO_4{\cdot}5H_2O$. Chữ "sản phẩm cộng" có nghĩa là "sản phẩm của phản ứng cộng". Theo thông lệ, "sản phẩm cộng" được sử dụng nếu như cấu tạo của hợp chất nhận được không rõ ràng. Chẳng hạn, hợp chất $4SeCl_3{\cdot}C_6H_{12}$, nhận được sau một thời gian dài giữ hỗn hợp $SeCl_3$ và cyclohexan trong điều kiện không có hơi ẩm, được gọi là sản phẩm cộng, vì theo những dữ liệu có được thì không thể xác định cấu trúc của nó và bản chất của các liên kết trong đó. Tương tự như thế, sản phẩm cộng là các chất $NbCl_5{\cdot}NOCl$ và $TaCl_5{\cdot}NOCl$, nhận được khi tác dụng NOCl với clorua Ta và Nb, hoặc tủa $TiCl_4{\cdot}PCl_5$, từ các dung dịch dicloretan của $TiCl_4$ và PCl_5.

Công thức rút gọn để ứng dụng cho những ion phức không ổn định, tồn tại trong dung dịch. Sự việc tồn tại những ion như thế thường được xác định bằng các phương pháp nghiên cứu cân bằng. Để xác định thành phần của chúng người ta theo dõi sự phụ thuộc của nồng độ phức chất vào nồng độ của các hợp phần. Nếu nồng độ của một số hợp phần (thường là dung môi và muối trung tính) trong thời gian nghiên cứu mà không thay đổi đáng kể, thì không thể xác định có bao nhiêu phần tử của các hợp phần đó đi vào thành phần của ion phức. Vì thế trong công thức của hợp chất phức người ta thích chỉ nêu ra những phối tử nào mà sự tồn tại của chúng đã được xác định một cách chắc chắn. Các vị trí còn lại trong cầu phối trí có thể được làm đầy bằng những cách khác. Công thức rút gọn, ví dụ dicyanoferi-ion $Fe(SCN)_2^+$ được phát hiện trong hệ Fe^{3+}- SCN^- với sự có mặt của $HClO_4$ 0,5 *M*, thỏa mãn với bất kì hợp chất nào trong số các hợp chất mô tả dưới đây (đối với tất cả các phức chất số phối trí được chọn là 6 và với cấu tạo bát diện của cầu phối trí):



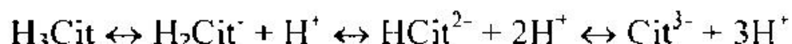
Ví dụ của các *trans*-dicyanoferi-ion



Ví dụ của các *cis*-dicyanoferi-ion

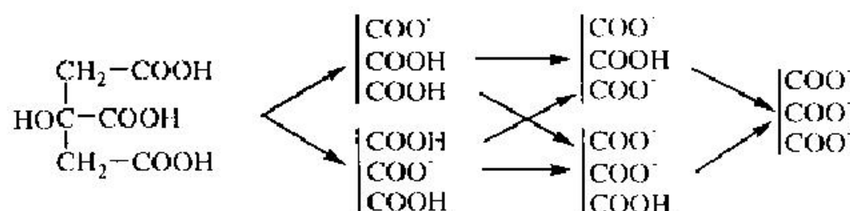
tức là bậc gần đúng của công thức rút gọn đạt đến mức dưới tên gọi $Fe(SCN)_2^+$ người ta sẽ hiểu các ion có điện tích hoàn toàn khác: $[Fe(H_2O)_3(ClO_4)(SCN)_2]^0$, $[Fe(H_2O)_2(ClO_4)_2(SCN)_2]^-$, v.v...

Việc ứng dụng công thức rút gọn là đặc trưng không chỉ đối với hóa học các hợp chất phức. Ví dụ, trong cách ghi rút gọn các phương trình phân li axit citric:



$$H_3Cit \leftrightarrow H_2Cit^- + H^+ \leftrightarrow HCit^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow Cit^{3-} + 3H^+$$

không phản ánh sự tồn tại của các hydrocitrat-ion và dihydrocitrat ion trong hai dạng đồng phân:



Tương tự như thế, công thức của axit aminoacetic $C_2H_5O_2N$ phù hợp với axit tồn tại dưới dạng NH_2CH_2COOH cũng như $^+NH_3CH_2COO^-$.

Sự xác định công thức đầy đủ của phần tử phức luôn được quan tâm hàng đầu, nếu phần tử tồn tại trong thời gian dài trong dung dịch hoặc trong hợp chất tinh thể ổn định. Ngoài sự phân tích hóa học đầy đủ đối với các chất riêng biệt người ta còn sử dụng các phương pháp xác định công thức sau đây:

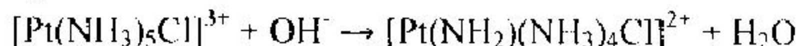
1) Chứng minh cấu tạo bằng hoá hợp.

2) Thực hiện các phản ứng đối với các phối tử (ở các hợp chất phức trơ khi đó thường chỉ phát hiện các phần tử cầu ngoài).

3) Phân tích cấu trúc bằng tia X và phân tích nhiễu xạ điện tử, nghiên cứu các phổ hấp thu điện tử, hồng ngoại và Raman, phổ cộng hưởng từ hạt nhân, cộng hưởng thuận từ điện tử, phổ cộng hưởng γ, phép nghiệm lạnh, nghiên cứu độ dẫn điện của các dung dịch, v.v...

Phương pháp đơn giản nhất của việc chứng minh bằng hoá hợp đối với cấu tạo là phát hiện sự không thay đổi của phần tử phức trong các phản ứng trao đổi kép. Chẳng hạn, khả năng nhận được tinh thể của $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ hoặc $[Co(NH_3)_5H_2O](NO_3)_3$ bằng cách tác dụng axit clorhydric hoặc nitric đặc để lạnh lên $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3{\cdot}4H_2O$ chỉ ra sự hiện diện của cation phức $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ trong tất cả các chất đó. Công thức đầy đủ của nhiều

hợp chất phối trí với nhiều khả năng được ghi lại khi phân tích tất cả các sơ đồ tổng hợp chúng. Ví dụ, hợp chất $PtN_5H_{14}Cl_3$ nhận được khi tác dụng amoniac lên dung dịch $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$. Sơ đồ tổng hợp được đề nghị như sau:



$$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+} + OH^- \rightarrow [Pt(NH_2)(NH_3)_4Cl]^{2+} + H_2O$$

cho phép nhận định rằng, sản phẩm là amidoclorotetramminplatinclorua $[Pt(NH_3)_4(NH_2)Cl]Cl_2$.

Khi tác dụng nitrat bạc ngâm lạnh lên dung dịch $Co(NH_3)_5Cl_3$ người ta chỉ phát hiện hai ion clorua, điều đó cho phép kết luận hợp chất đó có công thức $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Khi đun nóng thì cả ba cloruaion đều bị kết tủa.

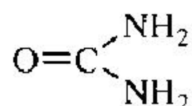
Trong số các phương pháp hóa-lí dùng cho nghiên cứu thì phương pháp phân tích cấu trúc bằng tia X cho kết quả chính xác và đầy đủ nhất, kể cả các thông tin về độ dài liên kết và góc hóa trị. Tuy nhiên, đó là công việc tốn nhiều công sức và chỉ áp dụng cho các chất tinh thể. Các số liệu, nhận được bằng các phương pháp khác, có nhiều hạn chế hơn. Vì vậy, để có được lời giải cuối cùng cho vấn đề cấu tạo của cầu phối trí người ta thường áp dụng một số phương pháp nghiên cứu. Chẳng hạn, độ dẫn điện phân tử của sản phẩm cộng $PCl_5 \cdot ReCl_5$ trong acetonitril (chọn dung môi không phải nước để tránh sự thủy phân) phù hợp với độ dẫn điện của hai ion điện tích một. Trên cơ sở đó đã đề nghị công thức $[PCl_4]^+[ReCl_6]^-$ đối với hợp chất đã cho, còn phổ hồng ngoại của hợp chất cho các thông tin bổ sung ủng hộ công thức đó.

Việc ứng dụng phương pháp phổ học hồng ngoại để nghiên cứu cấu tạo của các phân tử dựa trên cơ sở hoặc là phân tích lí thuyết đối với phổ, hoặc là phương pháp thực nghiệm "các tần số đặc trưng". Trong trường hợp đơn giản nhất, phương pháp này được sử dụng để xác định các phân tử bằng cách so sánh phổ với các số liệu trong tài liệu đã được công bố. Ví dụ, được biết rằng sự phối trí của nitrit-ion thông qua nguyên tử oxi dẫn đến sự xuất hiện trong phổ hồng ngoại các dải tại 1460 và 1065 cm^{-1}, còn qua nguyên tử nitơ – tại 1430, 1315 và 825 cm^{-1}. Sự so sánh đơn giản nhất phổ hồng ngoại của phức chất đang nghiên cứu với các số liệu này cho phép xác định đặc tính phối trí trong đó là NO_2^-.

Các dải hấp thu liên quan đến các dao động hóa trị kim loại – phối tử nằm trong vùng 100 – 800 cm^{-1} và rất không đặc trưng cho các loại liên kết khác nhau. Vì vậy các số liệu cơ bản về cấu trúc của phức chất, nhận được bằng cách phân tích vị trí các dải, đặc trưng cho các

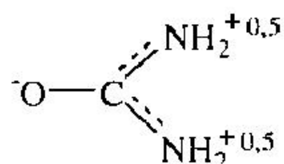
phối tử. Các dải hấp thu của phối tử khẳng định sự có mặt của phối tử trong phức chất. và đôi khi cho phép chỉ ra chính dạng tautome của nó đã tham gia vào việc tạo phức. Dưới tác động của ion kim loại, mật độ điện tử trong phối tử bị dịch chuyển làm cho độ bội của các liên kết trong phối tử bị thay đổi. Điều đó gây nên sự dịch chuyển của các dải dao động hóa trị (việc tăng độ bội liên kết làm tăng tần số hấp thu) và cho phép thảo luận về cách thức liên kết phối tử. Cuối cùng, căn cứ vào sự chẻ ra của một số dải hấp thu có thể thảo luận về đối xứng của phần tử phức và của các mảnh của nó, hoặc có thể xác định được sự hiện diện của các phối tử liên kết không tương đương nhau và các phối tử không liên kết hoặc của các nhóm chức.

Hãy xét các thay đổi phải có trong phổ hồng ngoại của phân tử ure phối trí:



Có thể coi các đôi điện tử cho trên các nguyên tử nitơ trong ure tự do là những quĩ hàm p_z bị lấp đầy (sự lai hóa sp^2 tại nguyên tử nitơ) và bị tương tác với các quĩ hàm p_z của cacbon và oxi. Nhờ đó mà quĩ hàm π không bị định vị và độ bội của liên kết C-O nhỏ hơn hai. Khi phối trí ure qua một trong số các nguyên tử nitơ thì đôi điện tử cho của nguyên tử nitơ đó không thể tham gia vào liên kết π, sự bất định vị của quĩ hàm π bị giảm và độ bội của liên kết C-O được tăng lên. Các nhóm NH_2 trở nên không tương đương nhau nữa.

Khi phối trí ure qua nguyên tử oxi thì các nhóm NH_2 sẽ tương đương nhau, còn độ bội của liên kết C-O bị giảm do phối tử có khuynh hướng về dạng



Nhờ cách hình dung như thế theo phổ hồng ngoại nên đã xác định được trong phức chất $[Pt(NH_2CONH_2)_2Cl_2]$ ure phối trí qua nguyên tử nitơ, còn trong các hợp chất $[Fe(NH_2CONH_2)_6]Cl_3$, $[Cr(NH_2CONH_2)_6]Cl_3$, trong các phức của đồng và kẽm – qua nguyên tử oxi.

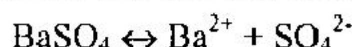
IV. CÁC PHẦN TỬ PHỨC TRONG DUNG DỊCH

Có thể xác định định tính các ion phức trong dung dịch bằng một trong ba cách sau đây:

1) Căn cứ vào sự xuất hiện các tính chất thuộc về phần tử phức, được tạo thành trong dung dịch. Sự tạo phức, ví dụ, được quan sát căn cứ vào sự đổi màu của dung dịch, khi phổ hấp thu của phần tử phức trong vùng khả kiến khác biệt mạnh mẽ với phổ hấp thu của phối tử và của ion kim loại, cũng như của các dạng proton hóa của phối tử có mặt trong dung dịch. Những hợp chất phức loại này (các phức cyanua của Fe^{3+} và Co^{2+}, phức sulfosalicilic Fe^{3+} và những phức khác) được sử dụng trong hóa học phân tích để xác định ion kim loại bằng phương pháp so màu;

2) Căn cứ vào sự biến mất hoặc sự suy yếu của các tính chất của dung dịch, những tính chất được tạo nên bởi ion kim loại không liên kết hoặc phối tử, bởi các dạng proton hóa hoặc thủy phân của chúng. Ví dụ, thêm trilon B (muối dinatri của axit etylendiamintetraacetic Na_2H_2Y) vào dung dịch của $LaCl_3$ dẫn tới việc không kết tủa được $La(OH)_3$, vì thực tế toàn bộ La^{3+} liên kết thành phức bền LaY^-;

3) Căn cứ vào sự thay đổi như thế của tính chất dung dịch, sự thay đổi có thể được xem như kết quả của sự phân rã các hợp chất cạnh tranh. Ví dụ, khi đưa các ion F^- vào dung dịch có chứa Fe^{3+} và SCN^- thì màu đỏ-máu biến mất. Đó là hệ quả của việc phân hủy $FeSCN^{2+}$ và các phức thiocyanua khác của Fe^{3+} do sự tạo thành các phức florua của sắt. Tương tự như vậy, sự hòa tan $BaSO_4$ trong dung dịch polymetaphosphat natri hoặc kali cho thấy cân bằng



$$BaSO_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$$

dịch chuyển về phía phải do liên kết các ion Ba^{2+} vào phức polymetaphosphat.

Nếu sự tạo phức bền dễ dàng được định vị thì sự tồn tại của các phức ít bền được xác định bằng việc nghiên cứu các tính chất hóa-lí của dung dịch: mật độ quang, độ dẫn điện, v.v... Nếu giữa các phức trong dung dịch không có sự cân bằng động thì có thể phân chia hỗn hợp của chúng và xác định hỗn hợp đó bao gồm những phần tử nào. Ví dụ, nếu đưa hỗn hợp các muối $K_3[Cr(SCN)_6]$ và $K[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$ (dung dịch 1) lên băng giấy có tẩm hỗn hợp NH_4OH + NH_4SCN và đặt vào hai đầu băng một hiệu điện thế (phương pháp di chuyển điện), thì sau một thời gian vết muối crom bị phân chia thành hai vết: từng anion di chuyển đến anod với một tốc độ

của riêng mình. Hoặc là, sau khi tác dụng dung dịch muối Cu^{2+} lên dung dịch 1 trong sự hiện diện của NH_4OH + NH_4SCN chúng ta sẽ thu được muối Reine $[Cu(NH_3)_4][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]_2$, còn các ion $Cr(SCN)_6^{3-}$ ở lại trong dung dịch. Trong cả hai trường hợp đều đạt được sự phân chia, vì phản ứng



$$[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^- + 2SCN^- \rightarrow [Cr(SCN)_6]^{3-} + 2NH_3$$

thực tế không xảy ra.

Ngược lại, nếu thiết lập được cân bằng động giữa các phức chất, thì không thể phân chia các ion. Chẳng hạn, trong hệ Fe^{3+} - SCN^- sự cân bằng tạo phức nhanh chóng được xác lập. Khi đưa ion Fe^{3+} vào dung dịch thì hỗn hợp các cation Fe^{3+}, $FeSCN^{2+}$, $Fe(SCN)^{2+}$, các phần tử trung hòa $Fe(SCN)_3$ và các anion $Fe(SCN)_4^-$, $Fe(SCN)_5^{2-}$, $Fe(SCN)_6^{3-}$ được tạo thành, nồng độ của chúng phụ thuộc vào nồng độ KSCN. Nếu khi di chuyển điện mà có một dạng nào đó của các phần tử của hỗn hợp này chuyển động tách riêng ra khỏi các phần tử khác, thì sẽ xuất hiện một vùng, tại đó nồng độ các phức khác biệt với nồng độ các phần tử cân bằng, nhưng cân bằng nhanh chóng được thiết lập nhờ sự tiêu hao các phần tử dư thừa. Vì thế, hỗn hợp của các phức chất loại này có thể chuyển động chỉ như một thể thống nhất với một tốc độ trung bình nào đó. Nếu một hỗn hợp như thế mà chuyển động đến catod, thì điều đó chứng minh cho ưu thế của các dạng cation, nhưng không chứng minh cho sự vắng mặt của các dạng anion.

Chương 2

CÁC THÔNG TIN CHUNG VỀ LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG CÁC HỢP CHẤT PHỨC

Vấn đề cấu tạo của các hợp chất phức có thể được xem xét với quan điểm tĩnh điện, theo thuyết trường tinh thể, sử dụng các mô hình liên kết cho-nhận và liên kết cho (dative) trong phương pháp sơ đồ hóa trị hoặc phương pháp quĩ hàm phân tử. Ý tưởng và các kết luận của mỗi phương pháp được áp dụng thành công trong các môi trường đặc trưng đối với chúng của hóa học các hợp chất phối trí, nhưng đặc trưng gần đúng của các phương pháp đã hạn chế sự ứng dụng của chúng.

I. LIÊN KẾT HÓA HỌC VỚI QUAN ĐIỂM TĨNH ĐIỆN

Nếu cho rằng liên kết của ion trung tâm với các phối tử là thuần túy tĩnh điện, thì cần phải quan sát cho được các qui luật sau:

a) Tương tác của ion trung tâm với các phối tử trong đối xứng cầu của nó, về nguyên tắc, là không định hướng. Định hướng của các đường lực phụ thuộc vào sự phân bố các phối tử;

b) Phối tử định hướng trong trường của ion trung tâm sao cho đầu âm của lưỡng cực của nó hoặc nguyên tử của phối tử mang điện tích âm, tiếp xúc trực tiếp với ion trung tâm. Các phối tử định hướng theo kiểu như thế sẽ đẩy nhau tĩnh điện. Nếu các phối tử giống nhau thì khi đó chúng cần phải chiếm các vị trí sao cho khoảng cách giữa chúng là lớn nhất, chính xác là: với số phối trí 3 – trên các đỉnh của hình tam giác, với số phối trí 4 – trên đỉnh của tứ diện, với số phối trí 5 – trên đỉnh của lưỡng tháp tam giác, với số phối trí 6 – trên đỉnh của bát diện, v.v...;

c) Số lượng các phối tử, lấp đầy chung quanh ion trung tâm, phụ thuộc vào quan hệ giữa bán kính của nó r_M và bán kính của các phối tử r_L. Các phối tử nhỏ phân bố quanh cation mà không tiếp xúc với nhau. Với các phối tử lớn thì chúng tiếp xúc với nhau và với ion trung tâm. Giá trị r_L/r_M thỏa mãn yêu cầu trên gọi là giá trị tới hạn. Khi tăng r_L sẽ nhận được cấu hình mà trong đó các phối tử ở cách xa ion trung tâm, nhưng vẫn tiếp xúc với nhau. Một cấu hình như thế là không bền

và bị biến đổi thành bền với việc giảm số phối trí bằng cách đưa phối tử dư ra xa ion trung tâm. Như thế, căn cứ vào tỉ lệ tới hạn r_l/r_M (bảng 2.1) có thể đề cập đến số phối trí tối đa, được phép theo các yếu tố không gian. Ví dụ, nếu $6{,}5 > r_l/r_M > 4{,}4$ thì số phối trí tối đa bằng 3. Khi đó các phối tử tiếp xúc với ion trung tâm, nhưng không tiếp xúc với nhau. Việc tăng số phối trí đến 4 là không thể được, vì các phối tử sẽ không tiếp xúc với ion trung tâm nữa;

Bảng 2.1. Các giá trị tới hạn r_l/r_M và r_M/r_l

Số phối trí	r_l/r_M	r_M/r_L
3	6,5	0,15
4	4,4	0,22
5	2,4	0,41
6	2,4	0,41
7	1,7	0,59
8	1,5	0,65
9	1,4	0,73
10	1,2	0,83
11	1,1	0,90
12	1,1	0,90

d) Tác động phân cực của ion trung tâm lên các phối tử tỉ lệ với các đặc trưng tĩnh điện của ion đó (những đặc trưng đó càng cao thì điện tích của nó càng lớn và bán kính càng nhỏ) và với độ phân cực điện tử của phối tử. Khi phân cực mà tính đến sự dịch chuyển mật độ điện tử đến ion trung tâm cùng với việc giảm điện tích hiệu dụng, thực sự mô tả được hóa trị một phần của liên kết.

đ) Độ bền của hợp chất phức cần phải được tăng lên theo mức độ tăng lên của các đặc tính tĩnh điện của ion trung tâm, của cả điện tích hoặc tính phân cực và hệ số phân cực cục bộ.

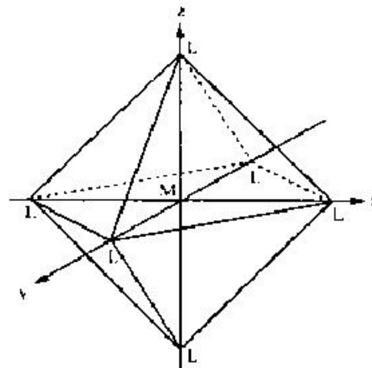
Nhược điểm cơ bản của cách tiếp cận thuần tuý tĩnh điện là không thể mô tả cấu trúc điện tử của phần tử phức và cũng không thể mô tả tất cả các tính chất từ học, phổ học, động học cũng như các tính chất khác. Cách tiếp cận tĩnh điện rất khó áp dụng cho các phần tử phức với liên kết cộng hoá trị, và nói chung nó không thể dự đoán được sự

tạo phức π. Việc áp dụng cách tiếp cận tĩnh điện bị hạn chế đối với các phức chất mà ion trung tâm của chúng có lớp điện tử ngoài cùng kiểu s^2p^6, và cả đối với một số các tập hợp cầu ngoài.

II. THUYẾT TRƯỜNG TINH THỂ

Chúng ta xét sự tương tác tĩnh điện của cation kim loại với các phối tử ion hoặc các phối tử phân cực. Do kết quả của tương tác ion-ion hoặc ion-dipol mà các phối tử hướng các đầu âm về phía ion kim loại, và trong phép tính gần đúng bậc một chúng được xem như các điện tích âm không cấu trúc, tạo nên cái gọi là "trường tinh thể". Khi đó các quĩ hàm *d* hoặc *f* của kim loại tỏ ra không tương đương nhau đối với trường và năng lượng của chúng cũng không bằng nhau: người ta nói mức con *d* hoặc *f* bị tách ra. Đặc tính tách phụ thuộc vào đối xứng của trường.

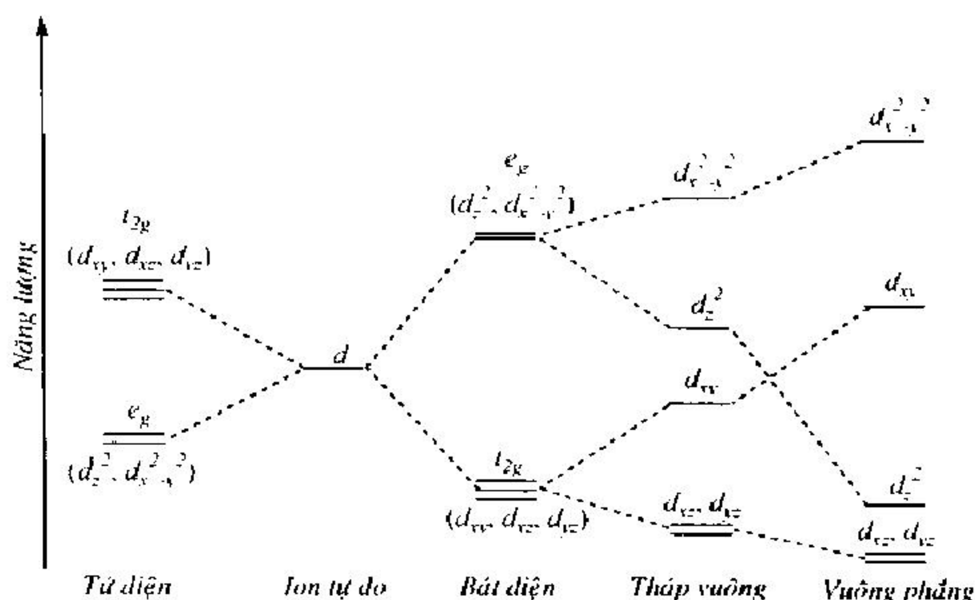
Ta lấy phức bát diện làm ví dụ. Giả sử các trục toạ độ Descartes trùng hợp với các trục đối xứng bậc bốn, nhân của ion kim loại làm gốc của hệ toạ độ, còn các phối tử phân bố theo trục toạ độ (hình 2.1). Vì các quĩ hàm $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} hướng dọc theo các trục toạ độ, trên đó có các phối tử, còn các quĩ hàm d_{xy}, d_{yz} và d_{xz} - phân bố trong không gian giữa các phối tử, nên dưới ảnh hưởng của trường tinh thể sự suy biến (degeneration) của các quĩ hàm *d* được gỡ bỏ. Nếu giả thiết rằng, trường phối tử là trường của những điện tích điểm âm, thì điện tử bố trí trên quĩ hàm d_{z^2} hoặc $d_{x^2-y^2}$ sẽ đẩy nhau với các phối tử mạnh hơn và có năng lượng cao hơn so với các quĩ hàm d_{xy}, d_{yz} hoặc d_{xz}.



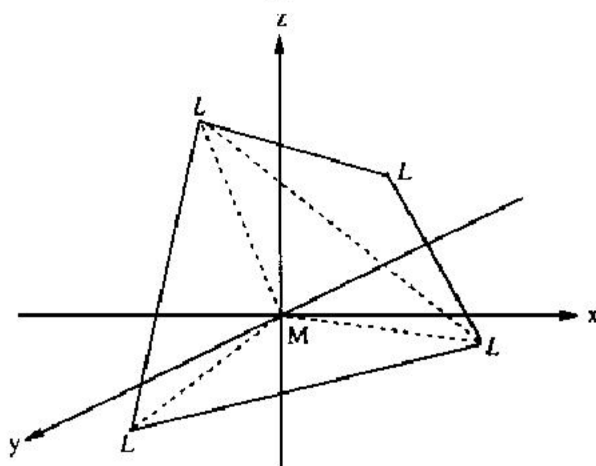
Hình 2.1. Sự phân bố bát diện của các phối tử quanh ion kim loại

Như vậy, trường bát diện của các phối tử đưa đến việc tách mức con *d* suy biến thành hai nhóm: nhóm các quĩ hàm ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) kí

hiệu là e_g, với năng lượng cao hơn, và nhóm t_{2g} của các quĩ hàm (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) với năng lượng thấp hơn (hình 2.2).



Hình 2.2. Sự tách năng lượng của mức con *d* trong các phức với đối xứng khác nhau



Hình 2.3. Sự phân bố tứ diện của các phối tử chung quanh ion trung tâm

Trong môi trường tứ diện phối tử của ion kim loại (hình 2.3), điện tử trên các quĩ hàm d_{xy}, d_{yz} hoặc d_{xz}, sau khi bị đẩy khỏi các phối tử, có năng lượng cao hơn, còn trên các quĩ hàm $d_{x^2-y^2}$ và d_{z^2} - có năng lượng thấp hơn (hình 2.2). Sự tách lớn của mức con *d* do cái gọi là các

phối tử trường mạnh (CO, CN^-, NO^-, NH_3) gây nên. Khi đó các quĩ hàm *d* kém thuận lợi hơn được lấp đầy bằng các điện tử chỉ sau khi đã lấp đầy các quĩ hàm *d* có lợi hơn. Thuyết trường tinh thể dự đoán một sự ổn định bổ sung của một vài phần tử phức bằng trường các phối tử, dự đoán cả sự biến dạng của các cấu hình đối xứng cao của các phức chất của một số kim loại (Cu^{2+}, Cr^{2+}, v.v...). Thuyết này giải thích màu của các hợp chất và tính chất từ của phức chất của kim loại chuyển tiếp. Đối với các ion với cấu hình điện tử ngoài cùng s^2p^6 thì lí thuyết không cho được một kết quả thú vị nào. Đối với các phần tử phức với đặc tính cộng hoá trị mạnh của các liên kết, đặc biệt khi có tương tác π, thì lí thuyết đó cũng bất lực. Thuyết trường tinh thể có hiệu quả hơn hết đối với việc mô tả các hợp chất phức cao-spin của kim loại chuyển tiếp và của các nguyên tố *f*.

III. CÁC SƠ ĐỒ QUĨ HÀM PHÂN TỬ

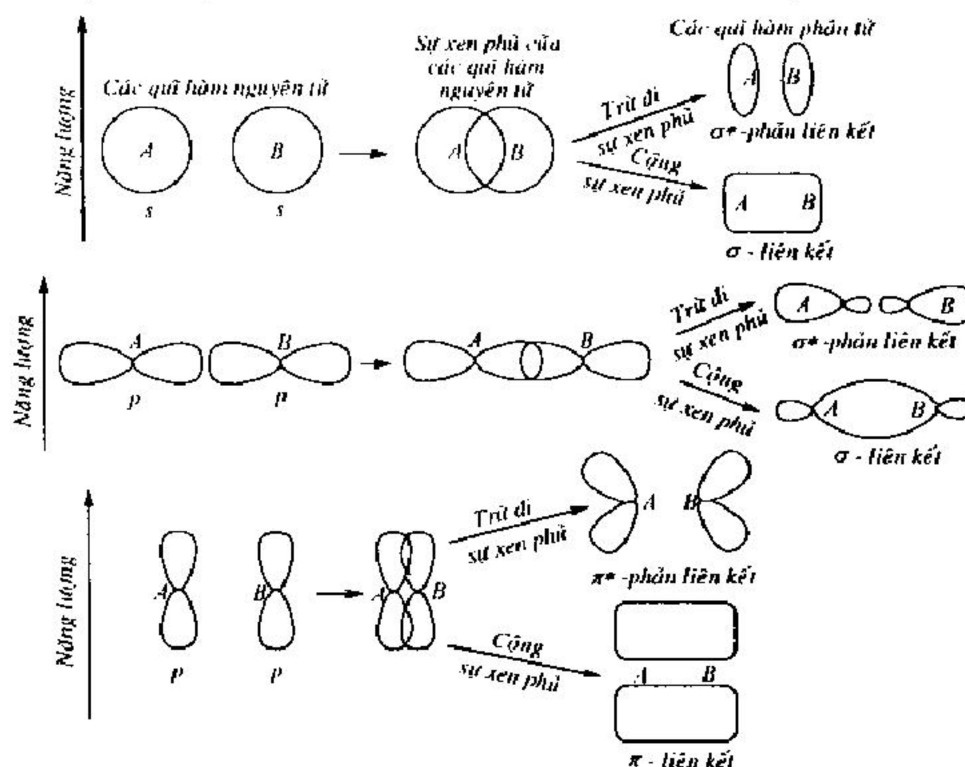
Các quĩ hàm chứa các điện tử hoá trị, cả các quĩ hàm còn trống mà gần với chúng về mặt năng lượng, có thể được phân ra thành nhóm hoá trị của các quĩ hàm phân tử (MO). Người ta phân biệt các quĩ hàm phân tử liên kết, không liên kết và phản liên kết. Các quĩ hàm liên kết là những quĩ hàm mà sự chuyển điện tử từ những quĩ hàm nguyên tử (AO) tương ứng đến chúng là có lợi về năng lượng, các quĩ hàm phản liên kết là những quĩ hàm mà đối với chúng sự dịch chuyển đó là không có lợi. Các MO không liên kết, về mặt năng lượng cũng như về hình dạng của đám mây điện tử, không khác với các AO tương ứng. Mật độ điện tử trong các quĩ hàm liên kết tập trung ở khoảng không giữa các hạt nhân nguyên tử liên kết, còn trong các quĩ hàm phản liên kết thì mật độ điện tử tập trung ở ngoài khoảng không đó. Khi định vị mật độ điện tử của quĩ hàm phân tử giữa hai hạt nhân thì một quĩ hàm phân tử hai-tâm được tạo thành, trong công thức cấu trúc nó thường được mô tả bằng gạch nối. MO nhiều tâm rất khó thể hiện trong các công thức cấu trúc.

Sơ đồ MO được giới thiệu dưới dạng giản đồ, trong đó trục thẳng đứng tương ứng với năng lượng của các quĩ hàm (quĩ hàm phân bố càng cao thì nó càng ít có lợi về năng lượng), còn từng quĩ hàm được mô tả bằng đường nằm ngang. Khi xây dựng định tính một giản đồ như thế người ta thường coi như MO xuất hiện khi tương tác một số AO với nhau. Phương pháp định lượng tương ứng được biết dưới tên gọi "quĩ hàm phân tử - tổ hợp tuyến tính các quĩ hàm nguyên tử" (MO LCAO). Khi xây dựng MO từ AO người ta sử dụng các nguyên tắc sau:

1- Nhóm hoá trị của MO được tạo thành từ các quĩ hàm nguyên tử hoá trị. Số MO trong nhóm hoá trị bằng số tổng quát các AO tổ hợp được.

2- MO được tạo thành từ các AO có đối xứng giống nhau. Cực đại của mật độ điện tử của MO liên kết phân bố giữa các nhân nguyên tử, trong vùng xen phủ của các AO; MO liên kết càng có lợi về năng lượng thì các AO xen phủ càng mạnh hơn, tức là tích phân xen phủ càng lớn.

Như vậy, sự hút lẫn nhau giữa các hạt nhân với đám mây điện tử của MO liên kết là nguyên nhân tạo nên liên kết hoá trị. Mây điện tử của MO phản liên kết phân bố bên ngoài khoảng không giữa các hạt nhân. Vì vậy, nếu trên MO phản liên kết có điện tử thì điều đó sẽ gây nên sự đẩy nhau giữa các hạt nhân và sự bất ổn định của phân tử.



Hình 2.4. Các đám mây điện tử của các quĩ hàm phân tử liên kết và phản liên kết

3- Căn cứ vào đặc trưng của đám mây điện tử mà MO được chia thành các quĩ hàm phân tử σ, π và δ. Mây điện tử của những quĩ hàm loại như thế tương ứng với một, hai và bốn khu vực cô đọng mật độ điện tử. Trong khi tương tác các AO với sự tạo thành các quĩ hàm liên kết σ, π và δ thường nhận được chính số quĩ hàm phản liên kết tương

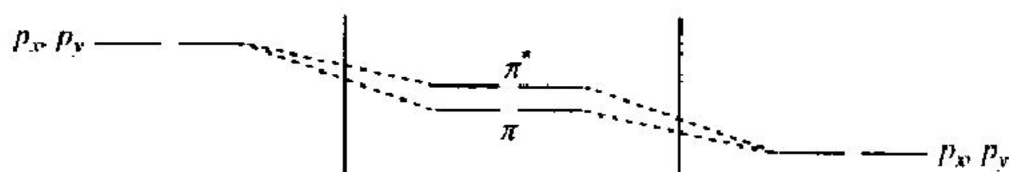
ứng σ^*, π^* và δ^*. Mây điện tử của các quĩ hàm phân tử liên kết và phản liên kết σ và π được giới thiệu trên hình 2.4.

4- Các MO được lấp đầy bằng điện tử theo trật tự có lợi về năng lượng. Việc lấp đầy điện tử phải tuân thủ nguyên tắc Hund về độ bội spin của hệ thống, tức là ở trạng thái cơ bản các quĩ hàm tương đương nhau về năng lượng (suy biến) đầu tiên được lấp mỗi quĩ hàm một điện tử, sao cho spin của các điện tử song song với nhau.

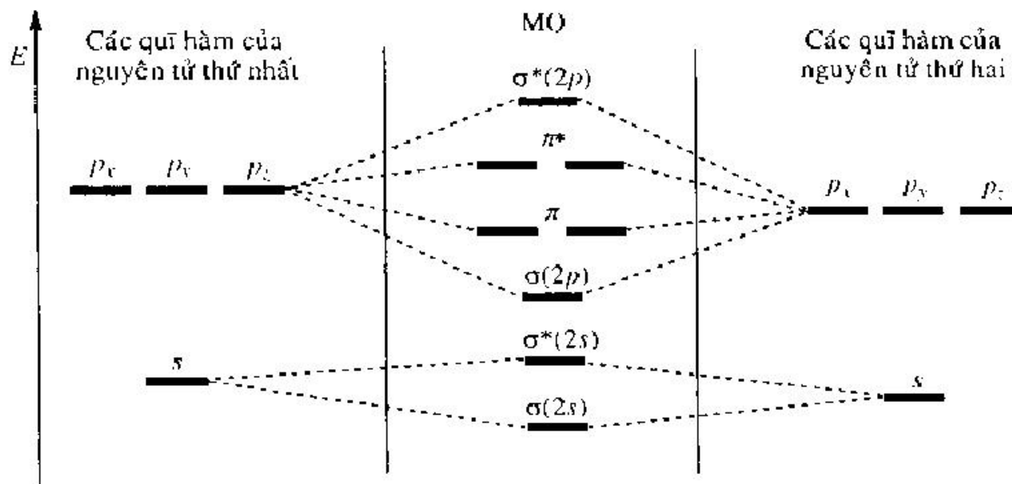
Trong số các quĩ hàm được lấp đầy bằng điện tử, thì những quĩ hàm nào bất lợi về năng lượng nhất sẽ được dễ dàng trở thành các quĩ hàm-cho các điện tử. Ngược lại, các quĩ hàm có lợi về năng lượng nhất mà không được lấp đầy bằng điện tử (còn trống) sẽ trở thành các quĩ hàm-nhận các điện tử.

Hãy xem các MO của các phân tử hai nguyên tử và của các ion tạo nên bằng các nguyên tử thuộc chu kì hai: N_2, O_2, F_2, CO, CN^-, NO, v.v... Từng nguyên tử trong số đó có một quĩ hàm s và ba quĩ hàm p trong nhóm hoá trị. Vì vậy tổng số MO ở đây là tám.

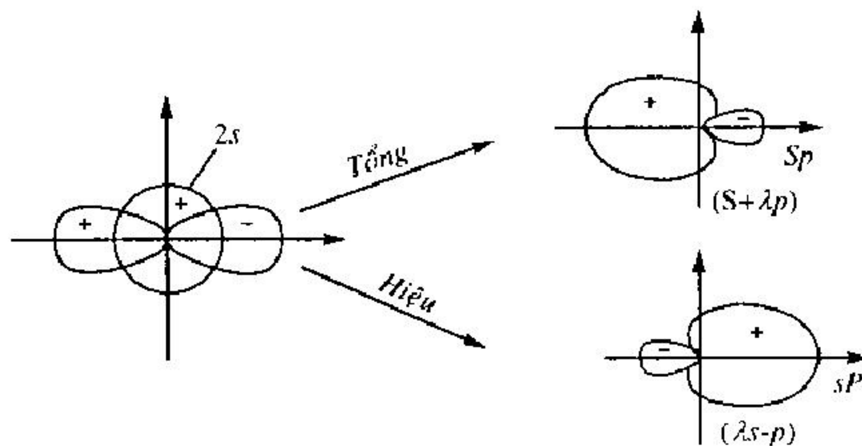
Giả sử các hạt nhân nguyên tử phân bố dọc theo trục z. Khi đó các quĩ hàm p_x và p_z của cả hai nguyên tử tương tác với nhau, cho ra hai MO liên kết π và hai MO phản liên kết π. Từ sự tương đương nhau của các quĩ hàm p_x và p_y mà các quĩ hàm liên kết tương đương nhau, và các quĩ hàm phản liên kết π^* cũng tương đương nhau:



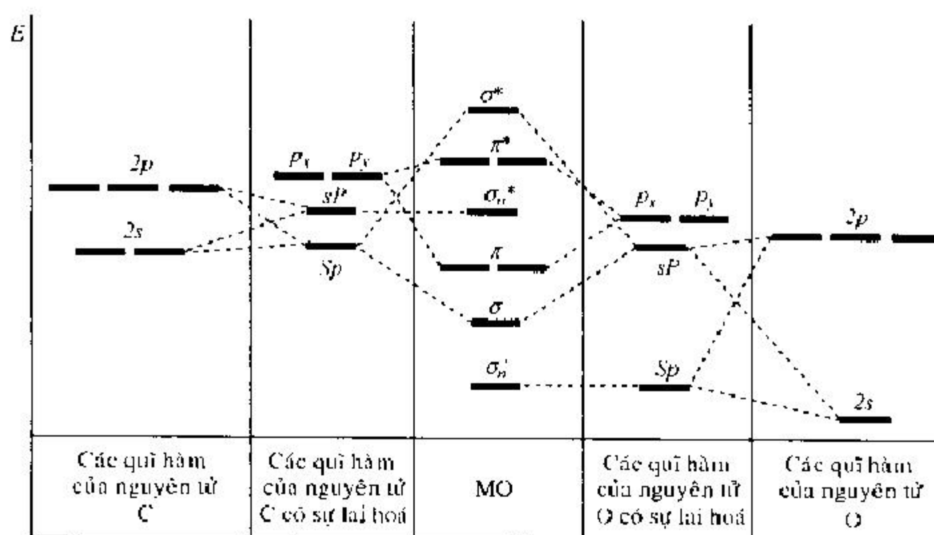
Các quĩ hàm s và p_z của cả hai nguyên tử tương tác với nhau cho ra bốn quĩ hàm kiểu σ. Trong phép gần đúng bậc nhất có thể cho rằng, các quĩ hàm s và p_z của một nguyên tử chỉ tương tác với các quĩ hàm cùng tên của một nguyên tử khác. Khi đó cần phải xuất hiện các quĩ hàm $\sigma(2s)$ và $\sigma^*(2s)$, về mặt năng lượng thì các quĩ hàm này thấp hơn các quĩ hàm π và quĩ hàm $\sigma(2p_z)$ thấp hơn các quĩ hàm π, vì sự tương tác của các quĩ hàm p theo kiểu σ mạnh hơn là theo kiểu π, và cuối cùng là quĩ hàm $\sigma^*(2p_z)$ về năng lượng thì cao hơn các quĩ hàm π^*. Sơ đồ MO có dạng:



Sơ đồ như thế này không tương ứng với thực tế, vì khi lập nên nó người ta đã không lưu ý đến sự tương tác của các quĩ hàm $2s$ và $2p_z$. Để bao gồm được cả tương tác này, phải tạo nên các quĩ hàm lai không đối xứng *sP* và *Sp* từ các quĩ hàm *s* và p_z của từng nguyên tử. Các quĩ hàm lai này có đặc trưng *s* và *p* nổi bật (hình 2.5). Một trong các quĩ hàm đó định hướng theo chiều của liên kết, còn quĩ hàm kia – theo chiều ngược lại. Nếu tương tác hai nguyên tử khác nhau của chu kì thứ hai với nhau thì các quĩ hàm nguyên tử với điện tích hạt nhân lớn hơn sẽ có năng lượng thấp hơn.

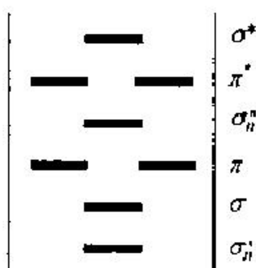


Hình 2.5. Sự tạo thành các quĩ hàm không tương đương lai hoá *Sp* và *sP*



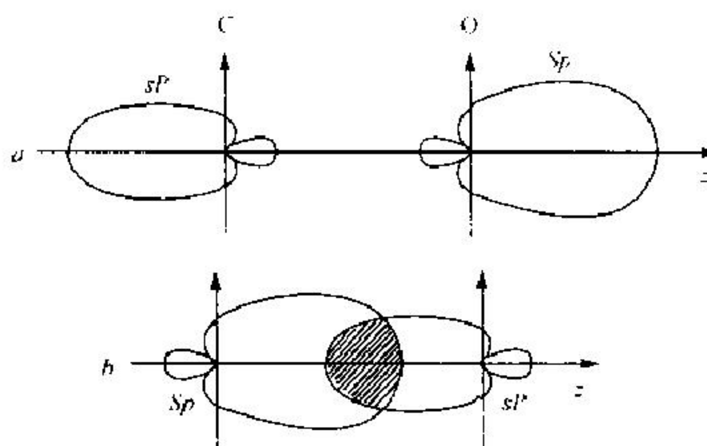
Hình 2.6. Sơ đồ MO đối với phân tử CO

Hãy xét cấu tạo của sơ đồ MO đối với CO (hình 2.6). Các quĩ hàm *Sp* của nguyên tử oxi và *sP* của nguyên tử cacbon, với các đám mây điện tử được phân bố chủ yếu trong không gian bên ngoài các hạt nhân (hình 2.7a), hầu như không tương tác được với nhau, tức là chúng chuyển hoá thành các quĩ hàm σ thuộc loại *n*. Tương tác các quĩ hàm *sP* của nguyên tử oxi và *Sp* của nguyên tử cacbon (hình 2.7b) dẫn đến sự xuất hiện của các quĩ hàm σ liên kết và phản liên kết. Một sơ đồ như thế, về chất lượng, khác với sơ đồ đã nêu trước đây ở chỗ, một trong các quĩ hàm σ_n, về mặt năng lượng, được phân bố ở giữa các quĩ hàm π và π^*. Sơ đồ MO cũng có đặc trưng tương tự trong các phân tử của chu kì thứ hai. Có thể hình dung dạng rút gọn của sơ đồ đó như sau:



Bây giờ hãy xét sự lấp đầy điện tử vào MO. Trong các phân tử CO, N_2 và trong anion CN^-, mỗi loại có 10 điện tử hoá trị. Chúng chiếm tất cả các quĩ hàm liên kết và các quĩ hàm *n*. Như vậy, liên kết ba (một σ và hai liên kết π) và các điện tử *n* trên các quĩ hàm σ_n'' trong các phân tử này đều là chất cho. Trong thực tế quĩ hàm σ_n'' trùng với

quĩ hàm *sP* của nguyên tử nhẹ hơn: do đó có xem đôi điện tử định vị trên nguyên tử cacbon, trong phân tử CO và trong anion CN^-, là đôi điện tử cho σ.



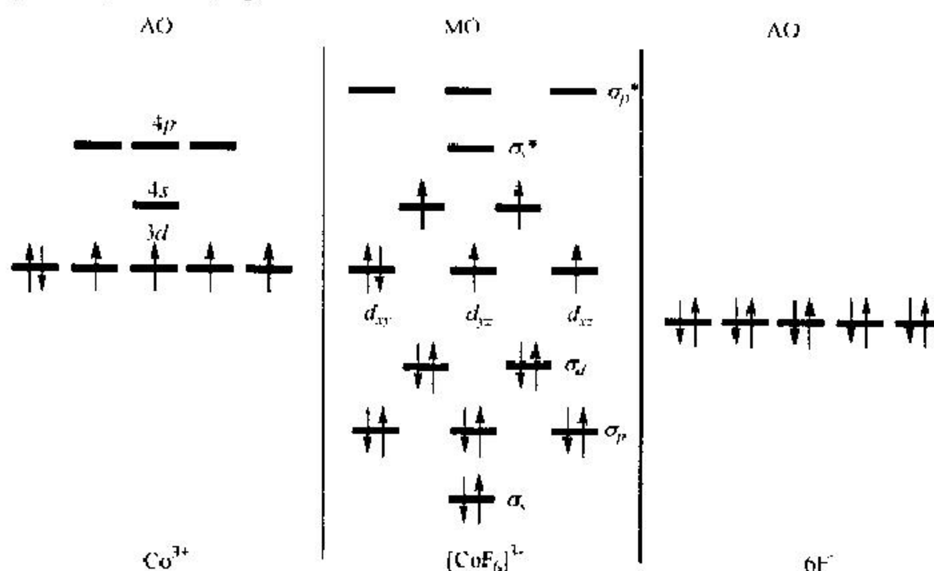
Hình 2.7. Sự tạo thành các quĩ hàm σ trong phân tử CO

Điện tử thứ mười một trong phân tử NO được phân bố trong một π-MO phản liên kết. Phân tử NO thể hiện như một phân tử-gốc, tức là một phân tử với một điện tử lẻ đôi. Phân tử đó là thuận từ.

Trong phân tử O_2 có 12 điện tử hoá trị: trên hai quĩ hàm π phản liên kết có hai điện tử lẻ đôi chiếm giữ theo qui tắc Hund. Phân tử oxi bị thuận từ mạnh và là phân tử-lưỡng gốc. Sự tồn tại của các điện tử trên các quĩ hàm π phản liên kết, trong NO và O_2, làm cho các phân tử đó không ổn định. Năng lượng liên kết trong các phân tử đó gần với năng lượng của nối đôi hơn là nối ba.

Các sơ đồ MO đối với các phức kim loại có phức tạp hơn. Hãy xét các MO trong phức bát diện $[CoF_6]^{3-}$, sau khi lưu ý rằng sáu quĩ hàm *p* của các phối tử (mỗi phối tử góp một quĩ hàm có hướng phù hợp với sự tham gia vào liên kết σ) và các quĩ hàm 3*d*, 4*s*, 4*p* của ion Co^{3+} là những quĩ hàm hoá trị. Năng lượng của các quĩ hàm của các phối tử thấp hơn năng lượng của các quĩ hàm của ion kim loại, vì vậy mà các MO liên kết có năng lượng gần với năng lượng của các AO của các phối tử. Các quĩ hàm 4p, $3d_{z^2}$ và $3d_{x^2-y^2}$ được định hướng dọc theo các trục *x*, *y* và *z*, nơi đã có các phối tử chiếm giữ. Sáu quĩ hàm lai d^2sp^3 của Co^{3+} xen phủ với sáu AO của các phối tử, tạo nên sáu MO liên kết: $1\sigma_s$ $3\sigma_p$ $2\sigma_d$ và sáu MO phản liên kết: $2\sigma_d^*$ $1\sigma_s^*$ $3\sigma_p^*$.

Khi chỉ sử dụng các quĩ hàm p_σ của phối tử thì các quĩ hàm d_{xy}, d_{xz} và d_{yz} không có các quĩ hàm tương ứng về đối xứng của phối tử và vì vậy ta nhận được các MO không liên kết có năng lượng gần với năng lượng của các AO ban đầu. Khi xem xét tất cả các quĩ hàm của các phối tử thì trong số đó ta sẽ tìm thấy các quĩ hàm có thể tương tác được với d_{xy}, d_{xz} và d_{yz} để tạo nên các π-MO. Việc lấp đầy các MO bằng điện tử xảy ra như sau: đầu tiên các điện tử phân bố vào sáu MO liên kết có năng lượng thấp, các điện tử còn lại được sắp xếp vào các MO không liên kết và các MO σ_d^* phản liên kết. Ví dụ, sơ đồ MO của ion $[CoF_6]^{3-}$ có dạng như sau:



Việc xem xét các phân tử bằng cơ học lượng tử đã dẫn chúng ta đến việc giải phương trình Schrödinger:

$$H\varphi = E\varphi,$$

trong đó: hàm số Hamiltonian H có tính đến sự tương tác của các điện tử với tất cả các hạt nhân của phân tử, cũng như các tương tác giữa các điện tử và giữa các hạt nhân. Các bài toán cho phân tử được giải một cách gần đúng.

Khi ta kí hiệu các nguyên tử trong phân tử bằng chỉ số k, còn các quĩ hàm hoá trị - bằng chỉ số m. Khi đó φ_{mk} biểu thị AO hoá trị thứ m của nguyên tử thứ k. Hãy hình dung MO, tức hàm sóng φ của điện tử trong phân tử dưới dạng tổ hợp tuyến tính của φ_{mk} với các hệ số c_{mk}:

$$\varphi = \sum_k \sum_m c_{mk} \varphi_{mk} \qquad (2.1)$$

Khi đó c_{mk}^2 là thước đo sự tham gia của φ_{mk} vào trong các đặc trưng φ, không phụ thuộc vào các toạ độ. Ví dụ, nếu quĩ hàm φ bị N điện tử chiếm giữ (N – 0, 1 hoặc 2), thì mức độ bị chiếm φ bằng N, còn phần đóng góp φ_{mk} vào mật độ φ thì bằng $c_{mk}^2 N$.

Từ biểu thức (2.1) rút ra rằng điện tử, được mô tả bằng hàm φ, có thể được tìm thấy trên bất kì nguyên tử nào, tức là điện tử bất định vị trên khắp phân tử.

Các quĩ hàm lai hoá. Ta tạo nhóm các thành phần chứa các quĩ hàm của nguyên tử thứ k trong biểu thức (2.1), và kí hiệu tổng bằng $c_k \chi_k$:

$$c_k \chi_k = \sum_m c_{mk} \varphi_{mk} \qquad (2.2)$$

ở đây χ_k - quĩ hàm lai, ta sẽ coi nó đã được chuẩn hoá, tức là $\int \chi_k^2 dv = 1$. Ta viết lại biểu thức (2.2) dưới dạng:

$$\chi_k = \sum_m C_{mk} \chi_{mk} \qquad (2.3)$$

ở đây $C_{mk} = c_{mk} / c_k$.

Khi đó tính trực chuẩn của các hàm số φ_{mk} dẫn đến tương quan:

$$c_k^2 = \sum_m c_{mk}^2 \ , \ \sum_m C_{mk}^2 = 1$$

Đại lượng $C_{mk}^2 = c_{mk}^2 / c_k^2$ là thước đo sự tham gia của φ_{mk} vào các đặc trưng χ_k, không phụ thuộc vào các toạ độ không gian. Nếu mức độ bị chiếm bởi điện tử của quĩ hàm χ_k bằng n_k, thì phần n_k của quĩ hàm, được quĩ hàm φ_{mk} đưa vào, là:

$$n_{mk} = C_{mk}^2 n_k = \frac{c_{mk}^2}{c_k^2} n_k \qquad (2.4)$$

Với sự giúp đỡ của các quĩ hàm lai hoá thì biểu thức (2.1) được biến đổi thành dạng:

$$\varphi = \sum_k c_k \chi_k \qquad (2.5)$$

trong đó mỗi nguyên tử được đại diện bằng một quĩ hàm lai hoá duy nhất. Các đại lượng $S_{kr} = \int \chi_k \chi_r dv$ được gọi là tích phân xen phủ của các quĩ hàm. Khi đó:

$$S_{kr} = S_{rk} \tag{2.6}$$

Mức độ lấp đầy và điện tích hiệu dụng theo Mulliken. Ta đánh số các MO trong phân tử bằng chỉ số i. Đối với từng hàm sóng φ_i người ta áp dụng độ bị chiếm N_i và ghi lại các phương trình, tương tự như các phương trình (2.2) và (2.5):

$$c_{ik} = \sum_m c_{imk} \chi_{mk}, \varphi_i = \sum_k c_{rk} \chi_{rk}$$

Ta trù tính N_i như là giá trị trung bình của đại lượng vật lí với sự lưu ý về sự không phụ thuộc của N_i vào các toạ độ không gian:

$$N_i = \int \varphi_i N_i \varphi_i dv = N_i \int \left(\sum_k c_{ik} \chi_{ik} \right)^2 dv = N_i \left\{ \sum_k c_{ik}^2 + \sum_k c_{ik} \sum c_{ir} S_{ikr} \right\}$$

$$= N_i \sum_k c_{ik} \left\{ c_{ik} + \sum_{r \neq k} c_{ir} S_{ikr} \right\} \tag{2.7}$$

Hãy hình dung N_i dưới dạng tổng đóng góp của các nguyên tử. Ta ghi lại các số hạng có chứa các chỉ số k: $N_i c_{ik}^2$, $N_i c_{ik} c_{ir} S_{ikr}$ và $N_i c_{ir} c_{ik} S_{irk}$ (với các r khác nhau). Hai đại lượng cuối cùng, theo (2.6), bằng nhau. Sẽ là hợp lí nếu coi $N_i c_{ik}^2$ của các phần N_i thuộc nguyên tử thứ k, còn 2 $N_i c_{ik} c_{ir} S_{ikr}$ - thuộc đồng thời nguyên tử thứ k và nguyên tử thứ r. Mulliken đặt vấn đề chia đều đại lượng 2 $N_i c_{ik} c_{ir} S_{ikr}$ cho các nguyên tử thứ k và thứ r. Khi đó đại lượng N_{ik}, được tính toán theo phương trình:

$$N_{ik} = N_i c_{ik} \left(c_{ik} + \sum_{r \neq k} c_{ir} S_{ikr} \right),$$

sẽ xác định phần N_i, liên quan đến nguyên tử thứ k, mà đúng hơn là liên quan đến quĩ hàm χ_{ik}, và tương ứng với n_k trong phương trình (2.4). Tổng các giá trị N_{ik} cần phải là mức độ lấp đầy toàn phần của quĩ hàm thứ i:

$$\sum_k N_{ik} = N_i .$$

Sau khi tính tổng số N_{ik} theo i, ta nhận được tổng số điện tử N_k trên nguyên tử thứ k:

$$\sum_i N_{ik} = N_k .$$

Hiệu số điện tích hạt nhân z_k và N_k bằng điện tích hiệu dụng q_k trên nguyên tử thứ k:

$$q_k = z_k - N_k .$$

Từ phương trình (2.4) dẫn đến kết luận rằng, phần N_i liên quan với quĩ hàm φ_{mk} của nguyên tử k được biểu diễn bằng công thức:

$$n_{imk} = C_{imk}^2 = \frac{c_{imk}^2}{c_{ik}^2} N_{ik} .$$

Sự tổng hợp theo tất cả các MO cho ra mức độ lấp đầy n_{mk} đối với φ_{mk} của AO:

$$n_{mk} = \sum_i n_{imk} .$$

Trạng thái hoá trị. Nhờ có các hệ số c_{ik} và c_{ikm} mà người ta có thể đánh giá được mức độ lấp đầy của các AO riêng biệt trong hợp chất. Ví dụ, khi tính toán sơ đồ MO đối với MnO_4^- đã quan sát thấy rằng, mức độ lấp đầy tổng của các quĩ hàm $3d$ của nguyên tử Mn bằng 5,82 điện tử; của các quĩ hàm $4s$ là 0,18 điện tử, của các quĩ hàm $4p$ là 0,43 điện tử. Có thể xem bản ghi chép $3d^{5,82}\ 4s^{0,18}\ p^{0,34}$ như là một phần công thức điện tử của *trạng thái hoá trị* của nguyên tử Mn.

Để đánh giá điện tích hiệu dụng của nguyên tử Mn người ta phải lưu ý rằng, các quĩ hàm nằm bên dưới của Mn đã được lấp đầy hoàn toàn và chứa đến 18 điện tử ($1s^22s^2p^63s^2p^6$), còn các quĩ hàm $4d$ và các quĩ hàm nằm cao hơn – là còn trống. Khi đó tổng số điện tử trên mangan N_{Mn} = 18+5,82+0,18+0,34 = 24,34. Vì z_{Mn} = 25 nên q_{Mn} = 25-24,34 = +0,66. Con số này là nhỏ so với hoá trị điện hình thức của mangan (+7) trong MnO_4^-. Đại lượng q_{Mn} nhỏ cho thấy tính cộng hoá trị lớn của các liên kết trong hệ thống.

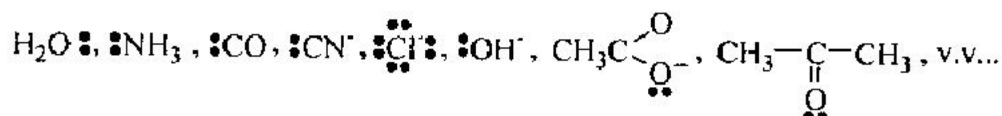
IV. PHƯƠNG PHÁP LIÊN KẾT HOÁ TRỊ

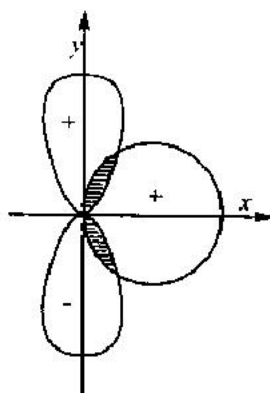
Phương pháp này mô tả sự tạo thành các hợp chất phức khi có sự giúp đỡ của các liên kết cộng hoá trị hai-điện tử. Đôi điện tử dùng chung được tập trung tại nơi mà các quĩ hàm của những phần tử liên kết nhau, xen phủ nhau. Để tạo nên liên kết, ngoài ra, tích phân xen phủ cần phải khác không. Ví dụ, nếu hạt nhân của các nguyên tử phân bố dọc theo trục *x*, thì khi xen phủ quĩ hàm *s* của một nguyên tử với quĩ hàm p_y của một nguyên tử khác liên kết sẽ không được tạo thành (hình 2.8).

Khi xem xét sự tạo phức bằng phương pháp liên kết hoá trị thì khái niệm về liên kết cho-nhận và liên kết cho đóng vai trò quan trọng.

Liên kết cho-nhận được tạo thành khi xen phủ quĩ hàm bị lấp đầy của chất cho với quĩ hàm trống của chất nhận và sau tạo thành, liên kết đó không khác với liên kết cộng hoá trị thông thường.

Sự tạo thành các liên kết σ cho-nhận xảy ra do sự xen phủ quĩ hàm trống của ion kim loại với các quĩ hàm đã lấp đầy điện tử của nhóm *cho* của phối tử. Lúc đó các cặp điện tử của phối tử trở thành cặp điện tử dùng chung của phối tử và ion kim loại trung tâm. Chất cho điện tử có thể là:



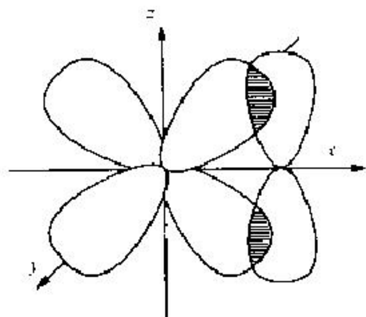


Hình 2.8. Sự xen phủ của các quĩ hàm *s* và *p*.
Tích phân xen phủ bằng không

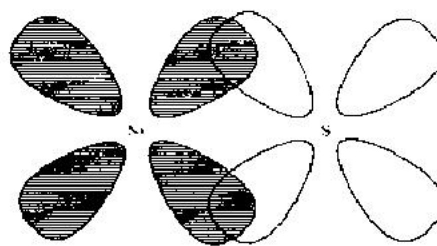
Các liên kết cho-nhận (dative) kiểu π chỉ được tạo thành cùng với các liên kết σ. Khi đó chất cho là ion kim loại, nó đưa các điện tử *d* lẻ đôi vào dùng chung. Vì thế, các liên kết cho, do các ion kim loại

chuyển tiếp tạo nên, đều có nhiều điện tử *d*. Chất nhận là các phối tử, chúng đều có các quĩ hàm còn trống có lợi về năng lượng.

Các liên kết cho được tạo thành là do: 1) sự xen phủ của quĩ hàm *d* của ion kim loại, mà trên đó có các điện tử không tham gia vào liên kết σ, với các quĩ hàm *p* hoặc các MO-π* của phối tử (tương tác d_π-p_π, hình 2.9); 2) sự xen phủ của các quĩ hàm *d* đã lấp đầy của kim loại với các quĩ hàm *d* còn trống của các phối tử (tương tác d_π-d_π, hình 2.10).



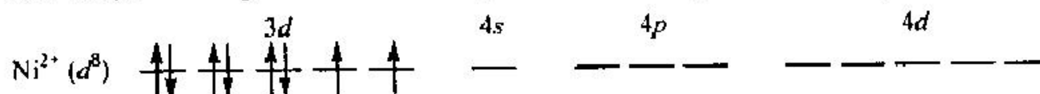
Hình 2.9. Sự tạo thành liên kết π khi xen phủ các quĩ hàm nguyên tử d_{xz} và p_z



Hình 2.10. Sơ đồ tương tác d_π-d_π

Sự tương tác d_π-p_π xảy ra nếu phối tử phối trí thông qua nguyên tử của các nguyên tố chu kì hai (C, N, O), còn tương tác d_π-d_π thì thông qua các nguyên tử của chu kì ba và những chu kì tiếp theo, có các quĩ hàm *d* còn trống (P, S, v.v...).

Khi tạo thành các liên kết π cho thì có sự chuyển điện tử từ kim loại đến phối tử. Kết quả là điện tích dương và các tính chất nhận của ion kim loại tăng lên, vì thế liên kết σ kim loại-phối tử trở nên bền hơn. Ngược lại, liên kết σ kim loại-phối tử càng bền thì mật độ điện tử trên ion kim loại và các tính chất cho của nó, những tính chất dẫn đến sự tạo thành liên kết π, càng cao. Vì vậy, liên kết cho-nhận σ và liên kết cho tăng cường lẫn nhau. Ví dụ, ion Ni^{2+} (d^8) trong các liên kết cho-nhận σ đóng vai trò chất nhận nhờ có các quĩ hàm trống 4*s*, 4*p*, 4*d*



và một quĩ hàm 3*d*, nếu các điện tử 3*d* ghép cặp trước.

Nhưng nếu nguyên tử cho của phối tử có các quĩ hàm *d* còn trống thì ion Ni^{2+} có thể là chất cho. Chẳng hạn, giữa ion Ni^{2+} và nguyên tử lưu huỳnh trong phối tử chứa lưu huỳnh (dietyldithiocacbamat, thioure, v.v...) cùng với liên kết cho-nhận σ xuất hiện liên kết cho, trong đó Ni^{2+} là chất cho điện tử *d*, còn nguyên tử lưu huỳnh là chất

nhận (hình 2.10). Ái lực của nikel đối với lưu huỳnh lớn hơn đối với oxi có thể là do nguyên tử oxi không thể tiếp nhận điện tử của nikel để dùng chung, vì oxi không có các quĩ hàm d còn trống mà có lợi về năng lượng (chu kì hai).

Với phương pháp liên kết hoá trị có thể giải thích được nhiều tính chất, đặc biệt là tính chất từ, của nhiều hợp chất phức.

V. SỰ LAI HOÁ CÁC QUĨ HÀM. CẤU TRÚC KHÔNG GIAN CỦA ION PHỨC

Khi sử dụng phương pháp MO LCAO người ta cho rằng, MO xuất hiện như là một tổ hợp tuyến tính các quĩ hàm nguyên tử, thêm vào đó, các quĩ hàm của từng nguyên tử có thể tham gia vào tổ hợp theo nhóm vài ba quĩ hàm. Để ứng dụng phương pháp liên kết hoá trị người ta hình dung rằng, AO của kim loại, trước khi tạo thành liên kết, đều chuyển vào trạng thái lai hoá. Tổ hợp tuyến tính các quĩ hàm nguyên tử "được pha trộn" theo những tỉ lệ mà sau đó chúng đi vào các MO của phức chất.

Các quĩ hàm có khuynh hướng tạp chủng, từ đó nảy sinh khái niệm về lai hoá, nó cho phép mô tả rõ ràng hình học của phân tử tạo thành. Một số kiểu lai hoá rất đặc trưng và lặp lại trong nhiều hợp chất. Chẳng hạn, việc lai hoá sp dẫn đến hai quĩ hàm "lai" sp từ hai quĩ hàm s và p (ví dụ p_x). Các đám mây điện tử của các quĩ hàm lai này có dạng quả tạ đôi và duỗi dọc theo trục x, tạo với nhau một góc 180^o. Phần tham gia của AO trong quĩ hàm lai tỉ lệ với C^2_{mk}, bình phương của một hệ số trong biểu thức (2.3).

Các hệ số C_{mk} được tính toán có cân nhắc đến yêu cầu của tính đối xứng và tính trực giao của quĩ hàm lai. Chẳng hạn, trong lai hoá sp^3 các quĩ hàm lai có dạng:

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}\left(s + p_x + p_y + p_z\right)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{2}\left(s + p_x - p_y - p_z\right)$$

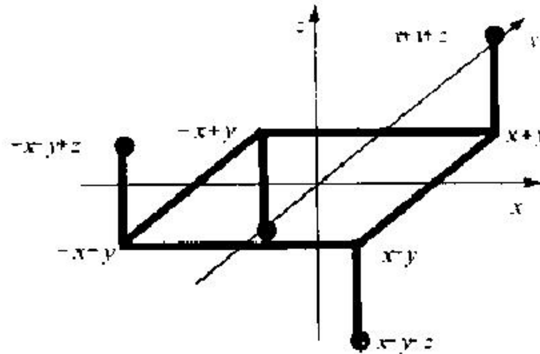
$$\varphi_3 = \frac{1}{2}\left(s - p_x - p_y - p_z\right)$$

$$\varphi_4 = \frac{1}{2}\left(s - p_x + p_y - p_z\right)$$

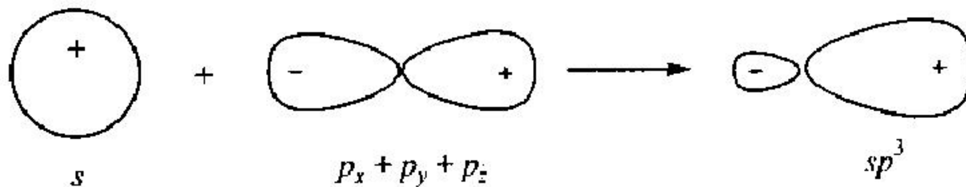
Hãy xét đám mây điện tử của quĩ hàm lai φ_1:

$$\varphi_1 = \frac{1}{2}\{s + (p_x + p_y + p_z)\}$$

Vì hàm sóng của các quĩ hàm p_x, p_y và p_z tỉ lệ với các vectơ x, y và z, nên tổ hợp của chúng hướng đến các đỉnh của tứ diện (hình 2.11) theo các đường phân giác của các octant. Phép cộng p_x, p_y và p_z cho ra quĩ hàm kiểu p, hướng dọc theo các đường phân giác của octant thứ nhất. Phần âm của quả tạ đôi này trong phép cộng với hàm s dương sẽ bị giảm, còn phần dương sẽ tăng lên; quả tạ đôi sẽ trở thành phản đối xứng (hình 2.12).

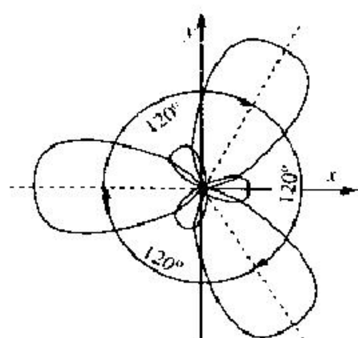


Hình 2.11. Các đỉnh mà tổ hợp của các hàm p hướng tới

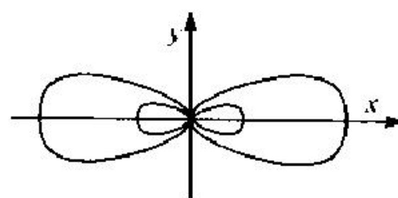


Hình 2.12. Sự tạo thành quĩ hàm lai sp^3

Có thể chỉ ra rằng, các đám mây điện tử của các kiểu quĩ hàm lai còn lại cũng có dạng quả tạ đôi phản đối xứng, đôi khi bị biến dạng chút ít. Góc hoá trị, trong lai hoá sp^3 và ds^3, bằng 109,5°. Trong lai hoá sp^3d^2 hoặc d^2sp^3 thì sáu quĩ hàm lai tương đương nhau đều hướng về các đỉnh của bát diện, góc hoá trị bằng 90°. Trong lai hoá tam giác sp^2 một quĩ hàm p (ví dụ, p_z) tồn tại không thay đổi, còn các quĩ hàm s, p_x và p_y trộn lẫn với nhau. Nhận được ba AO lai, phân bố trong mặt phẳng dưới góc 120° đối với nhau (hình 2.13).



Hình 2.13. Sự tạo thành các quĩ hàm lai sp^2

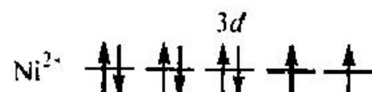


Hình 2.14. Hai quĩ hàm *sp* lai

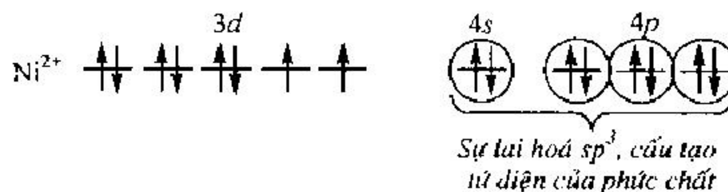
Trong lai hoá *sp* các quĩ hàm p_y và p_z không thay đổi, còn các quĩ hàm *s* và p_x trộn lẫn với nhau. Kết quả là nhận được hai quĩ hàm tương đương nhau, định hướng dưới góc 180° đối với nhau (hình 2.14). Nếu các AO, được định hướng trong mặt phẳng, mà tham gia vào sự lai hoá thì các quĩ hàm lai không thể ra khỏi mặt phẳng đó. Vì vậy, trong lai hoá dsp^2, nếu quĩ hàm *d* và hai quĩ hàm *p* nằm trong một mặt phẳng (ví dụ, d_{xy}, p_x và p_y), thì bốn quĩ hàm lai đều hướng về các đỉnh của hình vuông phẳng. Góc hoá trị bằng 90°. Trong một số trường hợp có thể xác định bộ các quĩ hàm lai hoá, sau khi đã loại bỏ các quĩ hàm đã sử dụng cho việc tạo thành liên kết π. Ví dụ, trong phân tử C_2H_4, từng nguyên tử cacbon hiến một quĩ hàm *p* cho việc tạo thành liên kết π, các quĩ hàm hoá trị còn lại của cacbon đều tham gia vào việc lai hoá sp^2. Trong acetylen, hai nguyên tử cacbon gắn với nhau bằng liên kết σ nhờ các quĩ hàm *sp* lai hoá và bằng hai liên kết π.

Đối với các ion kim loại trong phức chất, người ta xét sự lai hoá của các quĩ hàm trống với việc tạo thành nhóm các quĩ hàm *nhận* tương đương nhau.

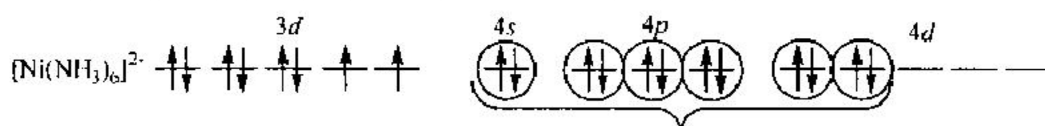
Dạng lai hoá và cấu trúc của ion phức vừa phụ thuộc vào cấu trúc điện tử của ion kim loại, vừa phụ thuộc vào bản chất của phối tử. Ví dụ, việc phân bố điện tử ở trạng thái cơ bản của ion nikel tự do như sau:



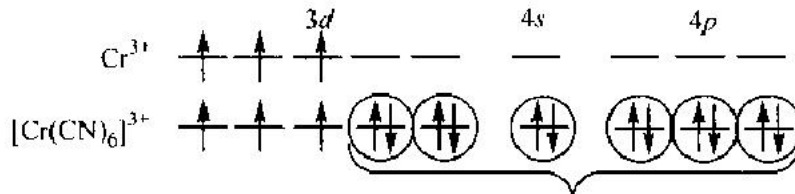
Khi tương tác ion Ni^{2+} với Cl^- thì các quĩ hàm 3*p cho* của các ion clor xen phủ với các quĩ hàm lai sp^3 *nhận* của ion Ni^{2+}:



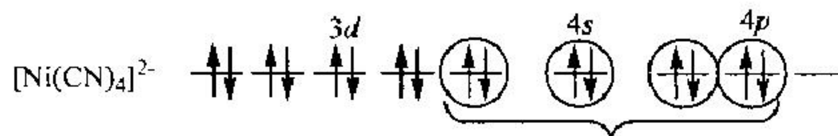
(các quĩ hàm lai trong vòng tròn là những quĩ hàm tham gia vào việc tạo thành liên kết). Ở các kim loại chuyển tiếp của các chu kì bốn, năm và sáu người ta gọi các quĩ hàm 3*d*, 4*d* và 5*d* là các quĩ hàm nội, còn các quĩ hàm 4*d*, 5*d* và 6*d* là các quĩ hàm ngoại. Tuỳ thuộc vào các quĩ hàm được sử dụng mà người ta phân biệt sự lai hoá nội hoặc lai hoá ngoại và phức chất quĩ hàm nội hoặc phức chất quĩ hàm ngoại. Nếu trên tất cả các quĩ hàm nội mà có các điện tử thì nhất định phải có sự lai hoá ngoại. Chẳng hạn, đối với phức chất $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ có lai hoá sp^3d^2. Phức chất này có cấu tạo bát diện và thuộc loại thuận từ:



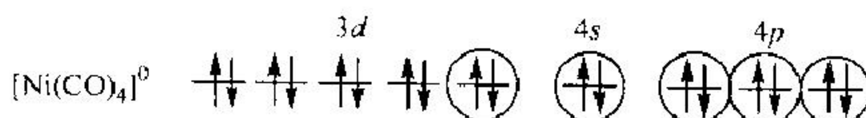
Có thể thực hiện việc lai hoá nội, nếu như phần các quĩ hàm *d* nội của ion trung tâm hoặc còn trống hoặc có thể được giải phóng nhờ sự ghép đôi bắt buộc đối với các điện tử. Chẳng hạn, đối với phức chất $[Cr(CN)_6]^{3-}$



các quĩ hàm lai còn trống d^2sp^3 của crom tương tác với các cặp điện tử lẻ đôi của ion CN^-, tạo nên các MO của liên kết hoá học. Đối với phức chất $[Ni(CN)_4]^{2-}$ có sự lai hoá nội dsp^2 do sự ghép cặp bắt buộc của các điện tử *d*. Phức này có cấu trúc phẳng và nghịch từ:



Có thể cho rằng khi tạo phức $Ni(CO)_4$ thì đầu tiên các điện tử 4*s* của nguyên tử nikel chuyển đến các quĩ hàm 3*d* và ghép cặp với các điện tử 3*d* lẻ đôi ở đó, sau đó xảy ra sự lai hoá sp^3 và các liên kết cho-nhận được tạo thành nhờ các đôi điện tử *cho* của phân tử CO:

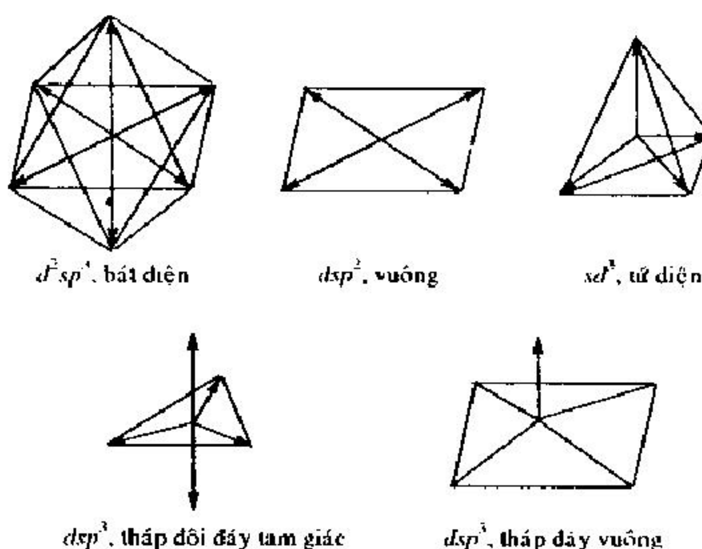


Để tạo thành hai hoặc nhiều hơn các liên kết đương lượng, có thể chỉ dùng các tổ hợp nhất định của các quĩ hàm của nguyên tử trung tâm, các tổ hợp phụ thuộc vào sự phân bố các liên kết, tức là phụ thuộc vào đối xứng của phân tử, và có thể được xác định bằng các phương pháp cua lí thuyết nhóm. Các phương pháp có thể có của sự lai hoá khi tạo thành các liên kết σ và π đối với các kiểu đối xứng khác nhau, được dẫn trong bảng 2.2. Các dạng thường gặp nhất của các quĩ hàm lai và các cấu hình cua các phức tạo thành được giới thiệu trong bảng 2.2 và trên hình 2.15. Các mũi tên chỉ các hướng, theo đó phần lớn mây điện tư của các quĩ hàm lai được định hướng.

Bảng 2.2. Các dạng lai hoá quĩ hàm của ion trung tâm

Số phối trí	Các quĩ hàm lai của ion trung tâm	Cấu hình không gian cua các liên kết lai	Các ví dụ
2	sp	Đường thẳng	$[Ag(CN)_2]^-$, $[Ag(NH_3)_2]^+$
3	sp^2	Tam giác đều	NO_3^-
4	sp^3, d^3s	Tứ diện	NH_4^+, BF_4^-, CrO_4^{2-}
4	dsp^2	Vuông	$[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$
6	d^2sp^3	Bát diện	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Cd(NH_3)_6]^{3-}$, SF_6
5	dsp^3	Tháp đôi đáy tam giác; tháp đáy vuông	$Fe(CO)_5$, $[CuCl_5]^{3-}$

Phương pháp liên kết hoá trị cho phép dự đoán các tính chất từ của các phức chất. Ví dụ, phương pháp đó chỉ ra tính thuận từ của các phức $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ và tính nghịch từ của phức $[Ni(CN)_4]^{2}$, điều đó đã được thực nghiệm xác nhận. Phương pháp này cho phép dự đoán rằng, các phản ứng thế phối tử xảy ra nhanh ở các phức quĩ hàm ngoại.



Hình 2.15. Sự lai hoá có sử dụng các quĩ hàm d

VI. CÁC KIỂU CẤU TRÚC CƠ BẢN CỦA CẦU PHỐI TRÍ NỘI

Các công trình về tổng hợp phức chất đã kéo theo vô số các nghiên cứu về cấu trúc, kết quả là đã xác định số phối trí của ion kim loại, hình dạng của khối đa diện (hình đa diện phối trí), khoảng cách liên nguyên tử và góc hoá trị.

Cấu hình của phức chất phụ thuộc vào cấu tạo điện tử của ion kim loại và phối tử, vào sự tương tác kim loại-phối tử và vào các tính chất hình học của phối tử.

Trong các phương pháp dự đoán gần đúng cấu hình của phức chất người ta chỉ xét đến một trong các yếu tố: hoặc sơ đồ lai hoá AO của ion trung tâm, hoặc sơ đồ đẩy nhau của các điện tử của các MO liên kết. Khi sử dụng phương pháp liên kết hoá trị người ta xét đến sự lai hoá AO của ion kim loại, hơn nữa người ta còn tính đến tính không tương đương của các quĩ hàm d (bảng 2.3).

Ví dụ, trong năm cặp điện tử hoá trị và lai hoá $sp^3d_{x^2-y^2}$ thì cấu hình tháp đáy vuông với ion kim loại ở tâm cần phải được thực hiện, còn trong lai hoá $sp^3d_{z^2}$ thì cấu hình lưỡng tháp đáy tam giác cần phải có. Đối với sáu cặp điện tử thì lai hoá $sp^3d_{x^2-y^2}d_{z^2}$ tương ứng với hình bát diện, còn lai hoá $sp^3d_{xy}d_{yz}$ tương ứng với hình lăng trụ đáy tam giác.

Người ta giải thích cấu hình của một số phân tử nhờ sự giúp đỡ của các mô hình đơn giản hơn.

Hoá học lập thể của các hợp chất của các nguyên tố không chuyển tiếp. Theo quan niệm của Jillespi thì hình dạng của phức chất phụ thuộc vào tổng số các cặp điện tử hoá trị của nguyên tử trung tâm, vào số đôi điện tử không phân chia và độ âm điện của các nguyên tố, tạo nên đa diện phối trí. Các luận điểm cơ bản của quan niệm này là: 1) các cặp điện tử hoá trị ở trên một khoảng cách như nhau đến hạt nhân; 2) cách xử sự của đôi điện tử được mô hình hoá nhờ hệ thống các phần tử chuyển động theo bề mặt khối cầu. Mỗi một phần tử tương ứng với một đôi điện tử. Các phần tử đẩy lẫn nhau; lực đẩy F tỉ lệ với $\frac{1}{r^n}$ ($n \geq 2$). Sự phân bố lẫn nhau của các phần tử có lợi về năng lượng nhất, thường tương ứng với sự đẩy nhau lớn nhất, phù hợp với hình học của phức chất (bảng 2.4).

Khi $n = 2$ (chỉ có lực đẩy coulomb, $F \sim 1/r^2$) cũng như khi $n > 2$ người ta đều nhận được cùng một cấu hình, ngoại trừ đa diện với bảy cặp điện tử. Đối với nó, khi $n = 2$ nhận được lưỡng tháp ngũ giác (thể hiện trong IF_7, UF_7^{3-}, $UO_2F_5^{3-}$), khi $n \geq 6$ nhận được bát diện không đều với sự phân bố của đôi điện tử thứ bảy đối với khoảng giữa của một trong các cạnh của bát diện (thể hiện trong các oxit La, Ce, Pr, Nd), còn khi $2 < n < 6$ ta có lăng trụ tam giác với vị trí của cặp điện tử thứ bảy đối diện với một trong các cạnh góc vuông (trong TaF_7^{2-}, NbF_7^{2-}).

Các cấu hình hình học, được dẫn trong các bảng 2.3 và 2.4, bị biến dạng trong hai trường hợp: đầu tiên là các phối tử không tương đương nhau, sau đó là khi tồn tại đôi điện tử không phân chia, hoạt động hoá học lập thể. Nếu ion trung tâm có một đôi điện tử tự do trong lớp hoá trị, thì đôi điện tử như thế, ở các nguyên tố chuyển tiếp, thường thuộc về phân lớp *d*, lại không tham gia vào việc lai hoá và không ảnh hưởng đến hình học của phức chất. Ví dụ, cả Ti^{3+} và Co^{3+} đều cho phức bát diện, mặc dù Co^{3+} có nhiều hơn năm điện tử.

Ở các nguyên tố không chuyển tiếp đôi điện tử không phân chia tham gia vào lai hoá và chiếm chỗ ở đỉnh của hình, được mô tả trong

bảng 2.3 hoặc bảng 2.4, tức là hoạt động hoá học lập thể*). Vì phối tử không được phân bố đối diện với đôi điện tử như thế, nên hình đối xứng bị biến dạng (bảng 2.5).

Chẳng hạn, khi tăng số đôi điện tử không phân chia từ không lên ba, trong khi vẫn giữ tổng số đôi điện tử bằng năm, có thể chuyển từ lưỡng tháp tam giác đến tứ diện biến dạng ("dấu hiệu chỉ dẫn"), sau đó đến phân tử dạng T và cuối cùng đến phân tử thẳng hàng. Nguyên tử trung tâm với hai đôi điện tử trong lớp hoá trị tạo nên các phân tử hoặc các ion thẳng hàng. Với ba đôi điện tử, nếu tất cả chúng đều cho liên kết σ, thì tam giác với các góc 120° được thực hiện, còn nếu như một trong những đôi điện tử không phân chia thì phân tư góc sẽ được tạo thành.

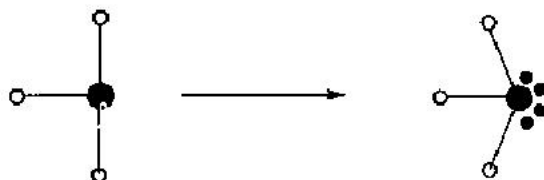
Các đôi điện tử tự do dẫn đến sự biến dạng của các cấu hình. Theo qui tắc, các đôi điện tử không phân chia (cho) đẩy nhau tối đa: đẩy nhau yếu hơn là đôi không phân chia và liên kết, yếu hơn nữa là các đôi liên kết. Trong hình tháp vuông:



nguyên tử trung tâm bị đưa ra khỏi, xuống bên dưới mặt phẳng của hình vuông, còn đôi điện tử không phân chia được phân bố bên dưới nền hình tháp. Sự đẩy nhau của các đôi điện tử không phân chia và liên kết dẫn đến chỗ gãy của "dấu hiệu chỉ dẫn":



và dạng T:



*) Nếu trong phức có sáu phối tử, nguyên tắc đó bị vi phạm: chẳng hạn, các ion $SeBr_6^{2-}$, $SbBr_6^{3-}$ và $BiCl_6^{3-}$ là bát diện, mặc dầu trong Se^{4+}, Sb^{3+} và Bi^{3+} đang tồn tại đôi điện tử cho.

Bảng 2.3. Các dạng hình học của phức chất được phương pháp sơ đồ hoá trị dự đoán

Tổng số đôi điện tử mức hoá trị	Các qui hàm lai của ion trung tâm	Dạng hình học của phức chất
2	sp	Thẳng hàng
3	sp^2	Tam giác phẳng; Góc
4	sp^3	Tứ diện; Tháp tam giác; Góc
5	$sp^3d_{z^2}$	Tháp tam giác; Tứ diện biến dạng (dấu hiệu chỉ dẫn); Cấu hình T; Thẳng hàng
6	$sp^3d_{z^2}d_{x^2-y^2}$	Bát diện; Tháp vuông; Vuông phẳng
6	$sp^3d_{xy}d_{xz}$	Lăng trụ đáy tam giác
7	$sp^3d_{z^2}d_{x^2-y^2}d_{xy}$	Lưỡng tháp ngũ giác; Bát diện biến dạng
8	d^4sp^3	Phản lăng trụ vuông

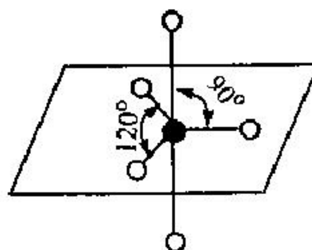
Bảng 2.4. Sự phân bố cân bằng các phần tử giống nhau trên khối cầu với lực tương tác tỉ lệ với $1/r^n$ ($n \geq 2$)

Số phần tử	Dạng hình học
2	2A. Thẳng hàng†
3	3A. Tam giác đều
4	4A. Tứ diện
5	5A. Lưỡng tháp đáy tam giác
6	6A. Bát diện
7	7C. Lưỡng tháp đáy ngũ giác ($n = 2$)
8	8B. Phản lăng trụ đáy vuông
9	9A. Tam tháp

† Xem bảng 1.1.

Ngoài ra, tại "dấu hiệu chỉ dẫn" các phối tử xích đạo đến gần nhau. Ví dụ, ion SbF_7^{2-} trong $Cs_2Sb_2F_7$ bao gồm hai "dấu hiệu chỉ dẫn" SbF_4 bị gãy như thế, bị dính liền với một đỉnh. Góc $F_{trục}SbF_{trục}$ trong các dấu chỉ dẫn đó là 150° thay vì 180°, còn góc $F_{xích\ đạo}SbF_{xích\ đạo}$ bằng 90,5° thay cho 120°.

Về nguyên tắc, các liên kết trong lưỡng tháp tam giác không tương đương nhau. Các liên kết trục (định hướng dọc theo trục z, hình 2.16) trong PCl_5 và $SbCl_5$ dài hơn các liên kết xích đạo. Ngược lại, các liên kết trục trong $CuCl_5^{3-}$, $CdCl_5^{3-}$, $Ni(CN)_5^{3-}$ và $Fe(CO)_5$ lại ngắn hơn.



Hình 2.16. Các liên kết trục và xích đạo trong lưỡng tháp tam giác

Hoá học lập thể của các nguyên tố chuyển tiếp. Khái niệm của Jillespi không phù hợp với các nguyên tố chuyển tiếp, vì nó không tính đến sự đa dạng của các liên kết cho π, các liên kết kim loại-kim

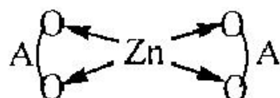
loại và của các liên kết nhiều tâm, trong phức chất của các nguyên tố này. Ở các nguyên tố chuyển tiếp của các chu kì năm và sáu quan sát thấy sự tăng số phối trí từ trên xuống dưới trong mỗi phân nhóm và từ Pd – Pt đến Y – La:

Các nguyên tố	Số phối trí
Pd, Pt	6, 4
Rh, Ir	6 (4)*
Ru, Os	6 (4, 5)
Tc, Re	6 (7, 8, 9)
Mo, W	6, 9
Nb, Ta	7, 6 (8, 9)
Y, La	8, 9 (7, 6, 10, 12)

* Trong dấu ngoặc là những số phối trí ít gặp hơn.

Mức độ ion hoá các liên kết, bán kính ion kim loại và số chỗ trống trên các quĩ hàm *d* cũng tăng lên trong chiều hướng đó. Đối với các nguyên tố chu kì bốn từ crom đến kẽm, các số phối trí 6 (bát diện) là đặc trưng và số phối trí 4 (tứ diện) có trong các phức cao spin và trong phức thấp spin với các liên kết bội, hình vuông là ở các phức thấp spin với cấu hình điện tử của ion kim loại trung tâm d^8 (Ni^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+}).

Ở những ion với cấu hình d^{10} (Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Ag^+, Hg^{2+}) đã quan sát thấy các số phối trí khác nhau. Đối với kẽm đặc trưng là các phức tứ diện ($Cs_2[ZnCl_4]$, $K[Zn(H_2O)Cl_3]$, $Zn(py)_2Cl_2$) và cả các phức bát diện ($ZnCl_2{\cdot}2A$, ở đây A là phối tử hai răng). Bốn liên kết



trong $ZnCl_2{\cdot}2A$ được bổ sung bằng các liên kết Zn – Cl, dài hơn các liên kết Zn – Cl trong các phức tứ diện, và khác nhau bằng độ ion hoá lớn hơn.

Bảng 2.5. Dạng hình học của các phân tử

Số đôi điện tử không phân chia của ion kim loại	Số đôi điện tử liên kết					
	2	3	4	5	6	7
0	Thẳng hàng	Tam giác phẳng	Tứ diện	Lưỡng tháp tam giác	Bát diện	Lưỡng tháp ngũ giác
1	Góc	Tháp tam giác	Tứ diện biến dạng (dấu hiệu chỉ dẫn)	Lưỡng tháp vuông	Bát diện không đều	
2	Góc	Tháp chữ T	Vuông phẳng			
	Thẳng hàng					

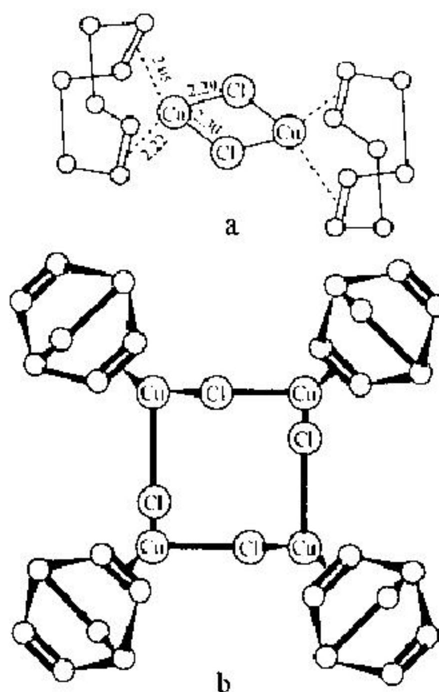
Phần lớn các cấu trúc nghiên cứu của ion Cd^{2+} đều có cấu hình bát diện. Các phức bát diện của kẽm và cadmi, ví dụ $Zn(N_2H_4)_2Cl_2$ và $Cd(N_2H_4)_2Cl_2$, thường là những phức đồng cấu hình (hay còn gọi là đẳng cấu hình).

Các ion Cu^+ và Ag^+ thực tế không tạo được phức bát diện. Đối với chúng sự phối trí thẳng hàng, tam giác và tứ giác là đặc trưng. Chẳng hạn, các liên kết O – Ag – O trong hợp chất $KAgCO_3$ hầu như thẳng hàng. Trong phức dime của đồng clorua với 1,5-cyclooctadien ($C_8H_{12}CuCl_2$) các nguyên tử Cu tạo nên bốn liên kết hướng theo tứ diện: hai liên kết với hai nguyên tử cầu nối là clor và hai liên kết ba tâm với các liên kết đôi (hình 2.17a).

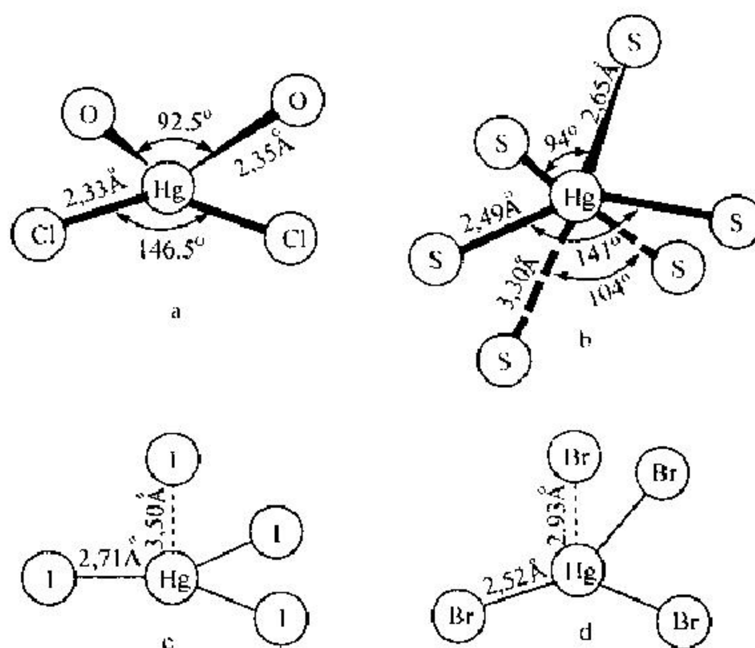
Sự phối trí tam giác (số phối trí 3) của Cu^+ đã được tìm thấy, ví dụ trong π-C_7H_8CuCl, π-C_8H_8CuCl. Nguyên tử đồng trong các phức này tạo nên hai liên kết với các nguyên tử clor và một liên kết thứ ba, ba tâm, với nối đôi C=C của olefin (hình 2.17b).

Sự sắp xếp thẳng hàng các liên kết, tứ diện, bát diện và cả sự sắp xếp trung gian giữa chúng là đặc trưng đối với Hg^{2+}. Chẳng hạn, phân tử $HgCl_2$ có cấu trúc thẳng hàng. Nếu có hai liên kết Hg – O nối với hai liên kết Hg – Cl, như đã xảy ra trong $HgCl_2 \cdot 2(C_6H_5)_3AsO$ (hình 2.18a), thì sẽ xảy ra cấu trúc tứ diện biến dạng.

Có thể xếp cấu trúc của cầu phối trí trong các chất rắn theo hai mặt: hoặc hạn chế việc xem xét trong môi trường chung quanh gần nhất, hoặc hướng đến việc xem xét các nguyên tử cho của các phân tử lân cận. Ion thiocyanua trong $CuHg(SCN)_4$ là phối tử hai răng: các nguyên tử lưu huỳnh phối trí với nguyên tử thuỷ ngân, còn các nguyên tử nitơ thì phối trí với các nguyên tử đồng (hình 2.18b). Hai liên kết HgS (~ 2,5 Å) tạo nên góc 141°, góc trung tâm giữa thẳng hàng và tứ diện; hai liên kết hai (~ 2,65 Å) tạo góc 94°, nhỏ hơn góc tứ diện. Đó là cấu hình tứ diện biến dạng, tương tự như cấu hình trong $HgCl_2 \cdot 2(C_6H_5)_3AsO$. Có thể cho rằng hai phối tử, phối trí với nguyên tử thuỷ ngân láng giềng, bổ khuyết cấu hình này thành bát diện biến dạng (các liên kết này được chỉ dẫn bằng đường nét đứt trên hình 2.18).



Hình 2.17. Sự phối trí tứ giác (a) và tam giác (b) ở các ion Cu^+



Hình 2.18. Cấu hình trung gian của các phức Hg^{2+}

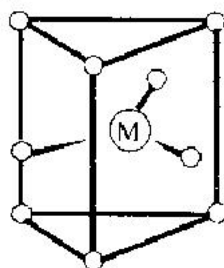
Sự phối trí tam giác có trong HgI_3^- và $HgBr_3^-$, mặc dù ion $HgBr_3^-$ có thể gọi là ion hình tháp, vì trong đó các nguyên tử Hg được đưa ra khỏi mặt phẳng của tam giác một khoảng cách 0,3Å, còn trong ion HgI_3^- các nguyên tử Hg chỉ được đưa ra một khoảng cách có 0,08Å (hình 2.18c, d).

Hoá học lập thể của Cu^{2+} (d^9) rất đa dạng. Bát diện biến dạng (lưỡng tháp vuông kéo dài hoặc rút ngắn; hình tháp vuông) là đa diện phối trí của Cu^{2+}. Cấu hình tứ diện ít thấy ở Cu^{2+}, ví dụ trong $Cs_2[CuCl_4]$, $Cs_2[CuBr_4]$. Cấu hình tứ diện biến dạng cũng đặc trưng đối với các clorua phức của Ni, Co, Fe, Mn. Trong các muối như thế, ví dụ $K_2Cu_2Cl_6$, cấu hình vuông của Cu^{2+} được bổ khuyết thành hình tháp. Cấu hình lưỡng tam giác được thực hiện ở ion $CuCl_5^{3-}$. Hiệu ứng Jhan – Teller gây nên sự biến dạng cấu hình trong các phức chất của Cu^{2+}.

Các phức thấp spin của Ni^{2+} (d^8) thường có cấu hình vuông, còn các phức cao spin có cấu hình tứ diện. Các hợp chất kiểu NiA_2X_2, ở đây A = H_2O, NH_3, py; X = SCN^-, I^-, Br^-, ví dụ $Ni(H_2O)_2Cl_2$, có cấu hình bát diện; còn các hợp chất cao spin với thành phần NiA_4X_2, ví dụ $Ni(NH_3)_4(NO_2)_2$. Thêm vào đó, các chất sau cùng tạo nên các dạng *trans*, còn các phức với thành phần $Ni(en)_2XY$ (ở đây X là NO_2^-, SCN, Cl^-; Y là Cl^-, BF_4^-, ClO_4^-) cơ bản có cấu tạo *trans* monome hoặc polyme.

Độ phân cực của liên kết trong phức Co^{2+} (d^7) với thành phần CoX_n^{n-2}, ở đây X – CN^-, NO_2^-, SCN^-, F^-, Cl^-, Br^-, tăng lên khi chuyên từ ion CN^- đến ion F^-. Các phối tử, đứng bên phải ion nitrit trong dãy này, tạo phức cao spin. Trong các hợp chất thấp spin của Co^{2+}, khác với Ni^{2+}, thì cấu hình bát diện chiếm ưu thế hơn là cấu hình vuông, nhưng các hợp chất cao spin lại có ưu thế về cấu hình tứ diện hơn là bát diện.

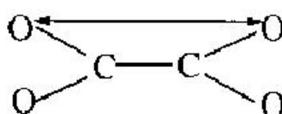
Hoá học lập thể của các nguyên tố đất hiếm. Nhiều hợp chất của các nguyên tố đất hiếm có số phối trí 9. Nếu như các phối tử là một răng, thì đa diện phối trí sẽ là lăng trụ tam giác với phối tử bổ sung nằm đối diện với tâm của mỗi mặt bên (hình 2.19). Cấu hình này quan sát thấy trong các hợp chất bị thuỷ phân $Ln(OH)_3$, $LnBr_3$, $LnCl_3$, $NaLnF_4$ (nguyên tử của nguyên tố đất hiếm được kí hiệu là Ln).



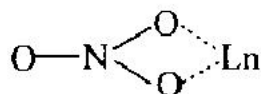
Hình 2.19. Đa diện phối trí kiểu lăng trụ tam giác đối với số phối trí 9 (tam tháp)

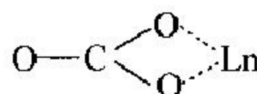
Các đỉnh của lăng trụ trong hợp chất $Ln_2(SO_4)_3{\cdot}6H_2O$ do các phân tử nước chiếm giữ, còn các nhóm một răng SO_4^{2-} chiếm giữ ba mặt. Cấu trúc như thế cũng được quan sát thấy ở $Ln(ClO_4)_3{\cdot}6H_2O$.

Trong phối tử hai răng $C_2O_4^{2-}$ khoảng cách

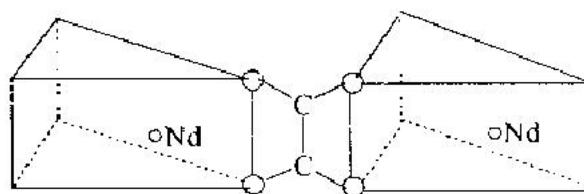


gần với độ dài đến một cạnh của lăng trụ. Ion oxalat trong $Nd_2(C_2O_4)_3{\cdot}10H_2O$ là phối tử bốn răng đối với hai ion Nd^{3+} (hình 2.20). Trong trường hợp các ion nitrat và cacbonat kết hợp thành các phối tử hai răng, thì khoảng cách O – O ngắn hơn, vì phối tử chiếm ít chỗ hơn trong cầu phối trí





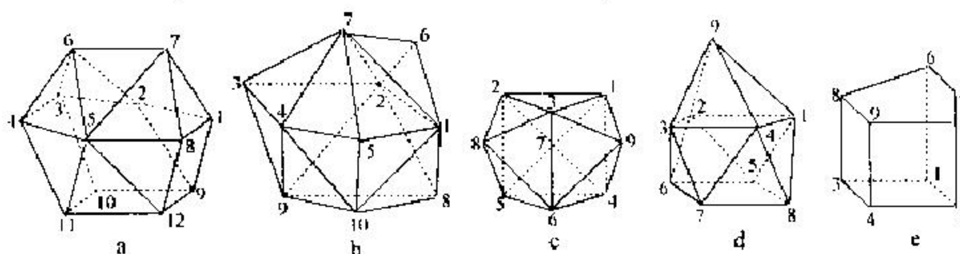
và số phối trí tăng lên đến 11 – 12.



Hình 2.20. Sự phối trí bằng hai ion Nd^{3+} của ion oxalat

Trong các nitrat của nguyên tố đất hiếm, nơi nhóm NO_3^- đóng vai trò của phối tử hai răng, hình thành khối đa diện hai mươi mặt đều với số phối trí 12. Cơ sở của đa diện, trong đó số phối trí của ion đất hiếm bằng 10, là lưỡng tháp lục giác. Khối hình đó thể hiện trong $Ln_2(CO_3)_3 \cdot 8H_2O$.

Bằng phương pháp xen phủ cực đại người ta tính được các cấu hình bền nhất của các khối đa diện phối trí bậc cao đối với các ion nguyên tố đất hiếm (hình 2.21). Các khối đa diện được xem xét đòi hỏi có sự tham gia từ 34,8 đến 46,2% các quĩ hàm *f*. Các khối đa diện với số phối trí 12, 11, 10 là đặc trưng cho nhóm đầu các nguyên tố đất hiếm, đối với phân nhóm sau là khối bát diện.



Hình 2.21. Các đa diện phối trí trong các hợp chất nguyên tố đất hiếm

a- *Đa diện với số phối trí 12, thể hiện trong $EuSO_4$ và $SmSO_4$; sự lai hoá $s^{0.72}\ p^{2.29}\ d^{4.05}\ f^{4.96}$;* ***b***- *Đa diện với số phối trí 10, thể hiện trong $CePO_4$; sự lai hoá $s^{0.81}\ p^{2.36}\ d^{3.17}\ f^{3.69}$;* ***c***- *Tam tháp (xem hình 2.19) với số phối trí 9, sự lai hoá $s^{0.6}\ p^{2.41}\ d^{2.55}\ f^{3.40}$;* ***d***- *Đa diện với số phối trí 9, đặc trưng cho một số oxihalogenua và chalcohenit của các nguyên tố đất hiếm; sự lai hoá $s^{0.66}\ p^{1.57}\ d^{2.73}\ f^{4.06}$;* ***e***- *Đa diện với số phối trí 9, có trong $LaBO_3$, sự lai hoá $s^{0.49}\ p^{2.31}\ d^{2.03}\ f^{4.16}$.*

Chương 3

CÁC PHẢN ỨNG CỦA PHẦN TỬ PHỨC

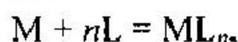
I. CÁC KIỂU PHẢN ỨNG CƠ BẢN CỦA CÁC PHẦN TỬ PHỨC

Người ta chia các phản ứng của các phần tử phức thành bốn nhóm cơ bản:

1. Các phản ứng kết hợp, thế hoặc tách phối tử.
2. Các phản ứng của phối tử liên kết.
3. Các phản ứng đồng phân hóa (kể cả racemat hóa).
4. Các phản ứng oxi hóa – khử.

Thuộc nhóm thứ nhất có các phản ứng:

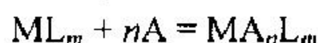
* Kết hợp phối tử vào nguyên tử hoặc ion cô lập:



$$M + nL = ML_n,$$

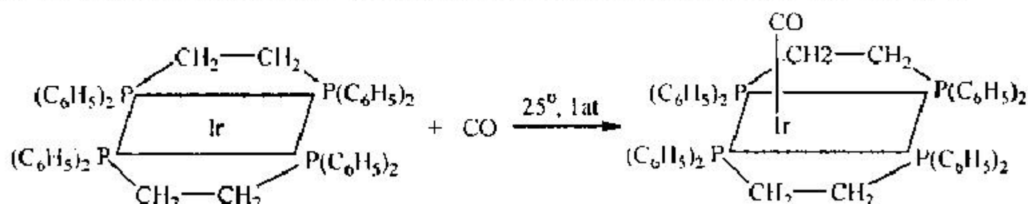
ví dụ: $Ni + 4CO = Ni(CO)_4$

và kết hợp phối tử vào phần tử phức



$$ML_m + nA = MA_nL_m$$

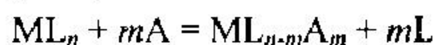
ví dụ các phản ứng của phức phosphin phẳng của iridi (0) với CO



kết quả là đã tạo nên phức nghịch từ;

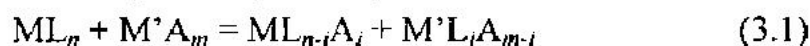
* Thế phối tử với đứt gãy liên kết nhân – nguyên tử cho. Đó là các phản ứng:

- Phản ứng thế trực tiếp



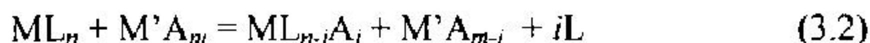
$$ML_n + mA = ML_{n-m}A_m + mL$$

- Phản ứng trao đổi phối tử giữa hai phức chất



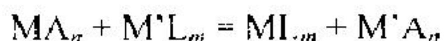
$$ML_n + M'A_m = ML_{n-i}A_i + M'L_iA_{m-i} \quad (3.1)$$

hoặc



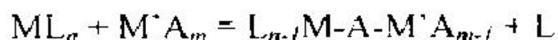
$$ML_n + M'A_m = ML_{n-i}A_i + M'A_{m-i} + iL \quad (3.2)$$

Ví dụ là phản ứng trao đổi ion kim loại giữa các phức chất



$$MA_n + M'L_m = ML_m + M'A_n$$

- Phản ứng polyme hóa phức chất với sự xuất hiện cầu nối phối tử



$$ML_n + M'A_m = L_{n-1}M\text{-}A\text{-}M'A_{m-1} + L$$

- Phản ứng bất cân đối phối tử



$$z\,ML_n = a\,ML_i + b\,ML_j$$

trong đó $a + b = z$ và $ai + bj = nz$;

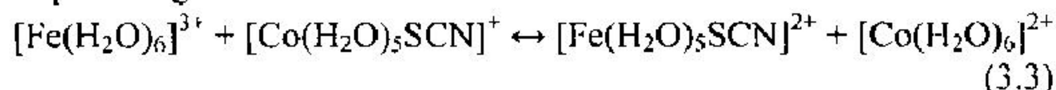
- Phản ứng thế, đi kèm phản ứng oxi hóa-khử, không động chạm đến liên kết σ của phối tử;

- Phản ứng thế, đi kèm phản ứng giữa các phối tử, cho ra các phối tử mới khác với phối tử ban đầu. Ví dụ của phản ứng thế trực tiếp là phản ứng hóa nước:



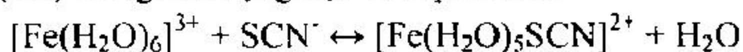
$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Cl^-$$

Chỉ trong trường hợp, nếu hợp chất MA không bị phân li, tức là các phối tử A không tồn tại trong dung dịch dưới dạng những phần tử độc lập, mới có thể khẳng định phản ứng xảy ra theo cơ chế trao đổi phối tử (3.1) hay (3.2). Chẳng hạn, khi đun sôi dung dịch dibromo(tetraphenylcyclobutadien)paladi (TPCB)$PdBr_2$ với $Fe(CO)_5$ trong xylen, trong khí quyển nitơ, sẽ thu được (TPCB)$Fe(CO_3)$, mặc dầu TPCB không tồn tại ở trạng thái tự do trong dung dịch. Mặc khác, dù phản ứng:



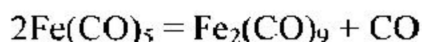
$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + [Co(H_2O)_5SCN]^+ \leftrightarrow [Fe(H_2O)_5SCN]^{2+} + [Co(H_2O)_6]^{2+} \quad (3.3)$$

được viết dưới dạng (3.1) nó vẫn thuộc các phản ứng thế trực tiếp. Các ion $[Co(H_2O)_5SCN]^+$ phân li mạnh trong dung dịch và hướng thực tế của phản ứng (3.3) trùng với động học của quá trình:

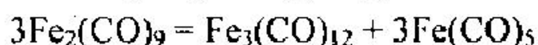


$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SCN^- \leftrightarrow [Fe(H_2O)_5SCN]^{2+} + H_2O$$

Các phản ứng sau đây có thể là ví dụ cho việc dime hóa các phức và bất cân đối phối tử:

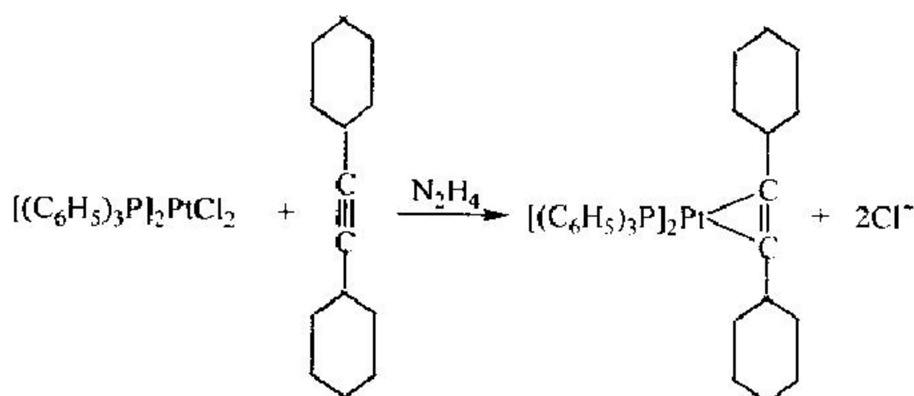


$$2Fe(CO)_5 = Fe_2(CO)_9 + CO$$



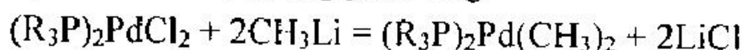
$$3Fe_2(CO)_9 = Fe_3(CO)_{12} + 3Fe(CO)_5$$

Khi tương tác diphenylacetylen với một vài phức thấp spin đã tạo nên các hợp chất cơ kim, mà phối tử trong đó là diphenyletylen, TPCB, hoặc hexaphenylbenzen. Ví dụ của phản ứng thế, bị phức tạp hóa bằng những biến đổi tiếp theo của các phối tử, là phản ứng:



Việc tạo thành các phân tử TPCB và hexaphenylbenzen được dễ dàng hơn nhờ có định hướng thuận lợi, định hướng đó được tạo nên lúc ban đầu bởi các phân tử diphenylacetylen phối trí đối diện nhau trong cầu phối trí nội.

Không chỉ phức chất (ví dụ, MA_m), mà cả phần tử không phải phức chất mà khi tách nó sẽ xuất hiện phối tử, đều có thể là phần tử - "chất mang" của phối tử. Ví dụ, trong phản ứng

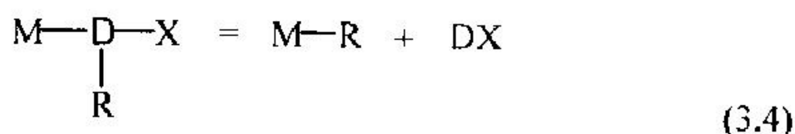


$$(R_3P)_2PdCl_2 + 2CH_3Li = (R_3P)_2Pd(CH_3)_2 + 2LiCl$$

nhóm CH_3 được tạo nên từ CH_3Li, còn khi khử $Mn_2(CO)_{10}$ bằng hidro sẽ nhận được $HMn(CO)_5$.

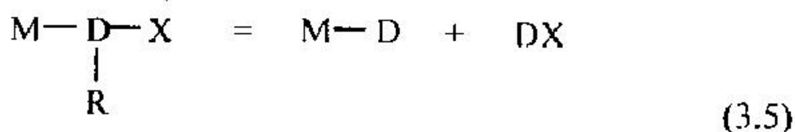
Thuộc nhóm hai của các phản ứng (tức là thuộc các phản ứng của phối tử liên kết) là:

* Những phản ứng thế hoặc phản ứng kết hợp tại nguyên tử cho của phối tử



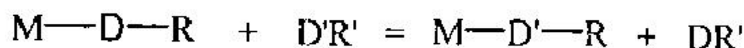
(3.4)

* Phản ứng tách phần tử phối tử có chứa nguyên tử cho, khi đó phần còn lại của phối tử được liên kết



(3.5)

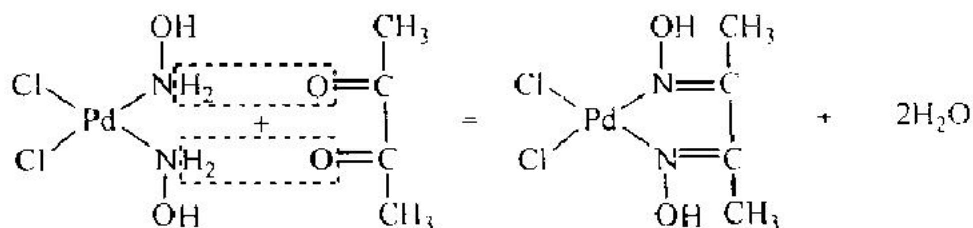
hoặc:



cũng như phản ứng nghịch là phản ứng đưa vào;

* Các phản ứng mà ở giai đoạn đầu của chúng nguyên tử cho không bị động chạm tới.

Sự ngưng tụ diclorodihydroxylaminpaladi (II) với diacetyl:



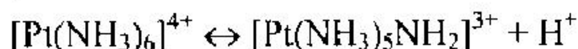
Phản ứng này thuộc kiểu (3.4), trong đó phức của dimetylglyoxim được tạo thành.

Phản ứng nghịch của sự phân hủy acetylpentacacbonyl mangan được mô tả bằng phương trình kiểu (3.5):



Nếu khi đun nóng mà loại CO, thì cân bằng dịch chuyển về phía phải, còn khi áp lực của oxit cacbon đạt 35 at thì cân bằng chuyển dịch về phía trái – xảy ra phản ứng đưa vào.

Một trong những phản ứng của phối tử vô cơ phối trí, mà nguyên tử cho không bị động chạm tới, đó là tách proton. Chẳng hạn, tính chất axit của các phức amoniac của Pt(IV) - những phức biểu hiện như những axit yếu - gần với axit boric về cường độ và được tạo nên bởi các phản ứng kiểu:



$$[Pt(NH_3)_6]^{4+} \leftrightarrow [Pt(NH_3)_5NH_2]^{3+} + H^+$$

còn sự thủy phân các aquo-ion trơ bằng cách tách proton ra khỏi phân tử nước phối trí:



$$[Cr(H_2O)_6]^{2-} \leftrightarrow [Cr(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+$$

Các phản ứng của phối tử hữu cơ phối trí, không động đến nguyên tử cho, ví dụ như việc sulfua hóa cyclopentadien trong ferrocen hoặc sự acetyl hóa acetylaceton trong các phức của chúng, xảy ra như những phản ứng thông thường trong hóa học hữu cơ. Vì các phối tử phối trí khác với phối tử tự do bằng việc phân bố mật độ điện tử và bằng cấu hình, thì các phản ứng không đặc trưng cho các phối tử tự do là có thể.

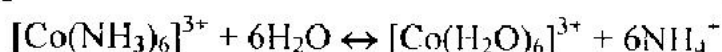
II. CÁC ION PHỨC KHÔNG ỔN ĐỊNH VÀ CÁC ION PHỨC TRƠ

Khái niệm về tính không ổn định và tính trơ. Các ion phức được chia thành các ion không ổn định và các ion trơ. Ở các ion không ổn định phản ứng thế xảy ra nhanh, tức là các ion không ổn định tồn tại trong trạng thái cân bằng động với môi trường. Ở các ion phức trơ

phản ứng thế phối tử xảy ra chậm và vì vậy chúng phản ứng chậm với những thay đổi điều kiện trong hệ thống. Các ion trơ có thể tham gia vào các phản ứng nhanh tách các phần phối tử, các phản ứng kết tủa, tập hợp và oxi hóa-khử.

Sự khác nhau giữa các phức trơ và không ổn định đã đặt dấu ấn sâu sắc lên hóa học các hợp chất phối trí trong dung dịch, đó là vì các phương pháp nghiên cứu của cả hai lớp ion là khác nhau.

Các khái niệm "trơ" và "không ổn định" liên quan đến lĩnh vực động học và không nên lẫn lộn với cách diễn đạt "bền" và "không bền", dùng để xác định độ bền nhiệt động học. Chẳng hạn, ion phức trơ $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ trong môi trường axit là không bền nhiệt động: hằng số cân bằng:



$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + 6H_2O \leftrightarrow [Co(H_2O)_6]^{3+} + 6NH_4^+$$

bằng 10^{25}, còn ion phức không ổn định $[HgI_4]^{2-}$ thì rất bền: đối với cân bằng $[HgI_4]^{2-} \leftrightarrow Hg^{2+} + 4I^-$ hằng số bằng ~ 10^{-30}.

Các phức của Co^{3+} và Cr^{3+}, cũng như các phức cyanua của nhiều cation là những nhóm đáng chú ý nhất trong số các phức trơ. Ví dụ, các ion phức $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ là trơ, mặc dù hầu như tất cả các phức khác của Fe^{2+} và Fe^{3+} không ổn định. Tính trơ của các phức là đặc tính của các ion với lớp *d* chưa hoàn thành (bảng 3.1).

Các hợp chất phức của các cation với lớp điện tử bên ngoài s^2p^6, cũng như của các lantanid và actinoid là không ổn định.

Ta hãy xét cụ thể hơn các tính chất động học của phức chất, được tạo nên nhờ các ion kim loại chuyển tiếp. Tất cả các phức quĩ-hàm ngoại của các ion này đều không ổn định. Việc sử dụng các quĩ hàm *d* bên ngoài cho việc lai hóa là đặc trưng đối với các cấu hình d^9(Cu^{2+}) và d^{10}(Ag^+, Cu^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}) và đối với các phức cao spin của các ion với cấu hình từ d^5 (còn đối với ác phức bát diện, khi cần đến hai quĩ hàm *d* nhận) và từ d^4 đến d^8 (Mn^{2+}, Fe^{2+} và Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, v.v...).

Khi xem xét các tính chất động học của các phức quĩ hàm-nội, người ta nhận thấy cái gọi là cơ chế phân li của các phản ứng thế, có liên quan đến việc loại bỏ tạm thời phối tử bị thế hoặc có liên quan với việc chuyển nó đến trạng thái liên kết yếu, cần phải tương ứng với năng lượng hoạt hóa rất lớn và với tốc độ nhỏ của quá trình. Cơ chế tập hợp là con đường khác đối với các phản ứng thế. Sự hiện diện tạm thời của cả hai loại phối tử (đi ra và đi vào) trong trạng thái liên kết là

đặc trưng của cơ chế tập hợp. Khi đó, để liên kết phối tử đi vào trong phức chất cần thiết phải có quĩ hàm nhận.

Bang 3.1. Sự phân bố các nguyên tố tạo nên các ion phức trơ (bị gạch chéo) trong bảng tuần hoàn.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	B	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

Ce	Pr	Nd	·	·	·	·	·	·	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	·	·	·	·	Cf

Được biết có một tiêu chuẩn, theo đó phức chất quĩ hàm-nội không ổn định, nếu như một trong các quĩ hàm-*d*-nội thấp nhất (trong phép tính gần đúng của thuyết trường tinh thể) không bị các điện tử chiếm giữ và có thể được dùng làm quĩ hàm nhận, tức là cơ chế tập hợp là hiện thực đối với phản ứng thế.

Đối với cấu tạo bát diện của các phức thì ba quĩ hàm t_{2g} là có lợi hơn về mặt năng lượng. Vì vậy phức chất của những ion với một hoặc hai điện tử *d* (Ti^{3+}, V^{3+}) cần phải không ổn định, còn với ba điện tử *d* (Cr^{3+}) phải là những phức trơ, đúng như đã quan sát thấy trong thực tế. Các phức bát diện cao spin của các ion Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, ví dụ $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[CoF_6]^{3-}$, v.v..., là những phức quĩ hàm ngoại không ổn định, còn các phức thấp spin, như $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, là những phức quĩ hàm nội và trơ. Thêm vào đó, các phức cao spin đối với $Co^{3+}(d^6)$ là không đặc trưng. Đặc biệt, không thu được ion phức $[Co(H_2O)_6]^{3+}$: Co^{3+} phân hủy nước và cho ra oxi.

Đối với các ion phức trơ trong dung dịch, trong một thời gian nào đó có thể tồn tại hỗn hợp không cân bằng của các đồng phân và các phức trơ có thể được chuyển về phaz rắn mà không kèm theo một sự thay đổi nào. Chẳng hạn, hợp chất $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ trong tinh thể và cả trong dung dịch đều bao gồm các ion $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ và Cl^-. Ví dụ

như các ion SO_4^{2-} trong tinh thể của phèn nhôm kali phối trí với nhôm. khi hòa tan, chỉ một phần rất nhỏ các ion Al^{3+} trong dung dịch là bị liên kết thành phức sulfat. Theo mức độ pha loãng của dung dịch hợp chất phức thì mức độ phân li của các phức không ổn định tăng lên, do các phối tử bị dung môi đẩy ra khỏi phức chất, bản thân các ion phức trơ không thay đổi.

Ranh giới phân biệt giữa các phức trơ và không ổn định chỉ là tương đối. Trong bảng 3.2 dẫn ra các số liệu về tốc độ trao đổi phối tử đối với một số phức chất, căn cứ vào đó có thể bàn về tính trơ hoặc tính không ổn định. Vì tốc độ phản ứng tăng lên khi đun nóng, nên khi tăng nhiệt độ càng có nhiều phức chất trở nên không ổn định.

Bảng 3.2. Tốc độ trao đổi phối tử ở một số ion phức trong dung dịch nước ở 20-30°C

M	ML_n	L*	Thời gian diễn ra phản ứng, τ_α		
			tăng 5%	tăng 50%	tăng 95%
Cr^{3+}	$Cr(H_2O)_6^{3+}$	H_2O*		17 – 58	
	$Cr(CN)_6^{3-}$	*CN		giờ	
	$Cr(NH_3)_6^{3+}$	$*NH_3$		24 – 30	
W^{3+}	$W_2Cl_9^{3-}$	$*Cl^-$		ngày đêm	
Fe^{3+}	$Fe(CN)_6^{3-}$	$*CN^-$	64 giờ	25 giờ	
Fe^{2+}	$Fe(CN)_6^{4-}$	$*CN^-$	33 giờ	6,5 giờ	
Pt^{2+}	PtI_4^{2-}	$*I^-$			
Pt^{4+}	PtI_6^{2-}	$*I^-$			
Cu^{2+}	$Cu(en)_2^{2+}$	*en		~ 4 phút	3 giây
Zn^{2+}	$Zn(H_2O)_6^{2+}$	H_2O*		30 phút	(0°C)
Al^{3+}		H_2O*			2 phút
	$Al(H_2O)_6^{3+}$	$*C_2O_4$			3 phút
Tl^{3+}	$Al(C_2O_4)_3^{3-}$	$*Cl^-$			20 giây
Th^{4+}	$TlCl_4^-$	H_2O*			1 phút
Bi^{3+}	$Th(H_2O)_x^{4+}$	$*I^-$			3 phút
	BiI_4^-				5 phút

Trong các ion phức với các phối tử khác loại nhau thì một phần các phối tử có thể thể hiện trơ, còn một phần là không ổn định. Ion

trung tâm với các phối tử trơ thường được xem như một đơn vị cấu trúc không thay đổi trong các phản ứng thế và kết hợp. Các mảnh cơ kim kiểu như $C_2H_5Hg^+$ hoặc $(C_6H_5)_3Pb^+$, các cation oxo kiểu như UO_2^{2+}, v.v... Sự có mặt của những mảnh đó trong phức chất đôi khi được thể hiện trong tên gọi của nó. Ví dụ, các phức oxoacetat của U(VI) được gọi là các phức acetat của ion-uranil.

Có thể xem oxocation và oxoanion (bảng 3.3) như là các ion phức với các phối tử O^{2-}. Phối tử O^{2-} ở trạng thái tự do không tồn tại trong môi trường nước, hơn nữa trong các ion đó vẫn xảy ra sự trao đổi oxi với môi trường – ở một vài ion sự trao đổi xảy ra rất chậm, còn ở ion-ferat, ví dụ, thì diễn ra khá nhanh: ở 25^oC $\tau_{95\%}$ = 3 phút. Về một số oxocation, như ZrO^{2+}, có ý kiến cho rằng trong dung dịch nước chúng chuyển thành các phức-hydrooxo, ví dụ trong $Zr(OH)_2^{2+}$, tức là trong $(ZrO{\cdot}H_2O)^{2+}$.

Bảng 3.3. Sự phân bố các oxo-cation (tại các nguyên tố bị gạch chéo) trong hệ thống tuần hoàn các nguyên tố hoá học.

H																
Li	Be											B	C	N	O	F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac														

Ce	Pr	Nd	Pm	.	.	.	.	.	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	.	.	.	.	Cf

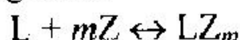
Sự tương tác của phần tử phức với các thuốc thử phân tích. Giả sử thuốc thử Z phản ứng nhanh và thuận nghịch trong dung dịch với phối tử L hoặc với ion kim loại M. Ta xét phản ứng của thuốc thử này trong dung dịch, trong đó M hoặc L chỉ được đưa vào trong thành phần của phần tử phức. Ví dụ, thuốc thử $AgNO_3$ được thêm vào dung dịch $H_2[PtCl_6]$ hoặc sắt kim loại được đưa vào dung dịch $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$.

Phương trình mô tả tương tác của phức chất với thuốc thử để giành phối tử:



$$ML_n + mZ \leftrightarrow ML_{n-1} + LZ_m \qquad (*)$$

sẽ là hiệu số của các phương trình:



$$L + mZ \leftrightarrow LZ_m$$

và



$$ML_{n-1} + L \leftrightarrow ML_n$$

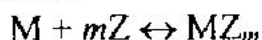
với các hằng số cân bằng K_L và χ_n (χ_n – hằng số bậc tạo thành phức chất ML_n). Do đó, có thể quan sát phối tử nếu hằng số cân bằng (*), bằng K_L/χ_n, nhiều lần lớn hơn đơn vị, tức là $K_L \gg \chi_n$.

Phương trình tương tác của phức chất với thuốc thử để giành ion kim loại:



$$ML_n + mZ \leftrightarrow MZ_m + nL$$

là hiệu số của các phương trình:



$$M + mZ \leftrightarrow MZ_m$$

và



$$M + nL \leftrightarrow ML_n$$

với các hằng số cân bằng K_M và β_n (β_n – hằng số chung của sự tạo thành phức chất ML_n). Vì vậy, có thể quan sát thấy ion kim loại, nếu $K_M \gg \beta_n$.

Nếu phức ML_n là không ổn định, thì cân bằng sẽ nhanh đạt được, còn nếu như nó là trơ, thì ngược lại sẽ chậm.

Như vậy, phản ứng định tính sẽ không phát hiện sự có mặt của ion kim loại hoặc của phối tử trong dung dịch của các phức chất rất bền (ổn định hoặc trơ). Trong dung dịch các phức ít bền ion kim loại hoặc phối tử sẽ bị phát hiện ngay lập tức, nếu phức chất ổn định. Còn nếu nó trơ thì kết quả dương tính của phản ứng diễn tiến theo thời gian. Đun nóng sẽ thúc đẩy quá trình này.

Một số phản ứng của phối tử tự do và liên kết trong phức có thể xảy ra tương tự, chỉ khác nhau ở tốc độ và điều kiện. Ví dụ, benzen trong dibenzencrom bị sulfonic hoá cũng giống như benzen tự do. Đồng thời, đối với các phối tử liên kết được đặc trưng bằng hàng loạt các phản ứng không được quan sát thấy đối với các phối tử tự do.

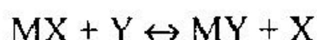
Như vậy, khi phản ứng định tính là âm thì phần tử cần phát hiện có thể tồn tại trong dung dịch, nhưng bị che chắn, tức là bị liên kết trong phức. Khả năng "che phủ" thường được sử dụng trong phân tích định tính cũng như định lượng.

Sự liên kết thành các ion phức được dùng làm phương tiện dịch chuyển cân bằng của các phản ứng. Nếu như dung dịch có chứa một phối tử có khả năng tạo phức mạnh nào đó, thì sự biến đổi là rất đặc

trưng trong dãy hoạt tính của kim loại. Chẳng hạn, sắt không đẩy được đồng ra khỏi dung dịch amoniac của sulfat đồng. Kẽm không khử được platin từ dung dịch $H_2[Pt(CN)_4]$, mà bị hoà tan trong đó để cho ra hydro. Ngược lại, trong dung dịch có các tác nhân tạo phức, thì ngay cả các kim loại quí cũng dễ dàng bị hoà tan. Chẳng hạn, mọi người đều biết sự oxi hoá Au và Ta bằng axít nitric trong sự có mặt của HCl và HF tương ứng, sự hoà tan vàng trong bể cyanua dưới tác dụng của oxi không khí.

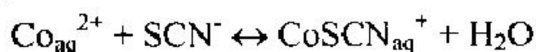
Sự trao đổi ion phức với môi trường bằng các phối tử hoặc ion kim loại. Phản ứng trao đổi cho phép thảo luận về vấn đề phần tử phức là không ổn định hay trơ. Thuộc loại đó có:

* Phản ứng thế phối tử:



$$MX + Y \leftrightarrow MY + X$$

Trường hợp riêng của phản ứng này là phản ứng tạo phần tử phức từ aquo-ion, ví dụ:



$$Co_{aq}^{2+} + SCN^- \leftrightarrow CoSCN_{aq}^+ + H_2O$$

hay như phản ứng trao đổi bằng các phối tử với môi trường



$$MX + X^* \leftrightarrow MX^* + X$$

có thể quan sát thấy, nếu như bằng cách nào đó đánh dấu được (bằng đồng vị) các phối tử tự do ban đầu. Người ta xác định tốc độ của phản ứng này bằng cách cân bằng thành phần đồng vị của phối tử tự do và phối tử liên kết. Nếu không áp dụng phương pháp nguyên tử đánh dấu, thì áp dụng phương pháp cộng hưởng từ hạt nhân, cũng như một vài phương pháp đặc biệt để nghiên cứu các phản ứng nhanh, ví dụ phương pháp bước nhảy nhiệt độ. Trao đổi bằng các phối tử với môi trường, đó là cơ chế mà qua đó thực hiện cân bằng động của ion với môi trường. Tốc độ trao đổi phối tử với môi trường càng lớn, thì tốc độ phản ứng thế phối tử càng cao.

* Phản ứng thế ion trung tâm:



$$MX + B \leftrightarrow BX + M$$

ví dụ,



$$CoSCN^+ + Fe^{3+} \leftrightarrow FeSCN^{2+} + Co^{2+}$$

kể cả phản ứng thế đồng vị:



$$MX + M^* \leftrightarrow M^*X + M$$

Do ion trung tâm bị bao vây bằng các phối tử, nên sự thay thế như thế không xảy ra, nếu không có sự tách loại sơ bộ dù chỉ một phần các

phối tử. Những phản ứng như thế xảy ra chậm hơn phản ứng trao đổi bằng phối tử, cơ chế của chúng phức tạp hơn, còn tốc độ của chúng thì nhỏ hơn tiêu chuẩn tính trơ hoặc tính không ổn định của phức chất. Sự trao đổi phối tử với môi trường sẽ thuận lợi hơn, nếu xét trên các aquo-ion. Phân tử nước, phối trí với ion kim loại, được phân bố trong "hố" thế năng (hình 3.1), thêm vào đó vị trí cân bằng tương ứng với điểm A. Phân tử nước luôn luôn dao động gần vị trí này dưới tác động của sự va chạm với các phân tử tự do của dung môi. Nếu sự va chạm cung cấp cho phân tử một năng lượng đủ để nó vượt qua rào thế năng B (E_A – năng lượng hoạt hóa), thì phân tử sẽ rời khỏi hố, sau khi được thay thế bằng một phân tử khác. Ở 25^oC chu kì dao động của phân tử nước τ_0 vào khoảng $1,4.10^{-12}$ giây, còn thời gian lưu trung bình τ của nó trong "hố" thế năng đối với một số cation được dẫn như sau:

Ion	Li^+	Na^+	K^+	Cs^+	Mg^{2+}
$\tau.10^9$, giây	5,9	2,5	1,1	0,97	146,7

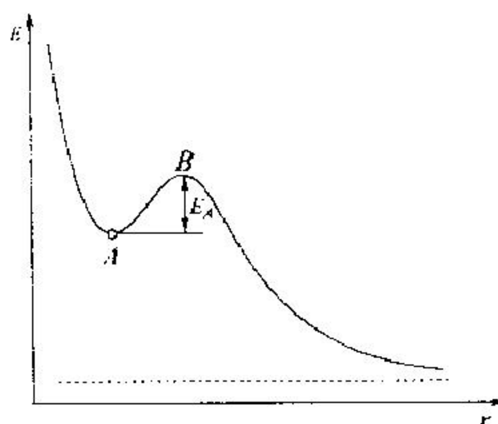
Điều đó có nghĩa là, phân tử nước đã thực hiện khoảng 700 dao động gần ion Cs^+, và khoảng 100.000 dao động ở gần ion Mg^{2+}, trong trạng thái phối trí.

Các giá trị τ, được đánh giá cho hàng loạt các ion của kim loại chuyển tiếp, như sau:

Ion	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{3+}
τ, giây	3.10^{-7}	$4,5.10^{-8}$	$3,2.10^{-6}$	$3,1.10^{-5}$	$4,2.10^{-5}$
$n = \tau_i/\tau_0$	2.10^5	3.10^4	2.10^6	2.10^7	3.10^6

(n là số dao động ở gần điểm A).

Các giá trị đó cho thấy, cầu phối trí nội của các phức aquo trong những ion đó tồn tại một thời gian dài dưới dạng tạo thành ổn định. Nếu tuổi thọ của bước nhảy hoạt hóa mà bằng chu kì dao động của phân tử nước ($1,4.10^{-12}$ giây), thì phần của các aquo-ion, trong lớp hydrat của chúng vào thời điểm này xảy ra ít nhất một bước nhảy khi số phố trí $N = 6$, bằng $N\,\tau_0/\tau_i$, tức là đối với Cs^+ ~ 0,9%, còn đối với Ni^{2+} tất cả chỉ có 3.10^{-5}%.



Hình 3.1. Sự phụ thuộc thế năng E của phối tử vào khoảng cách r kim loại – phối tử (phần tử phức trong dung dịch)

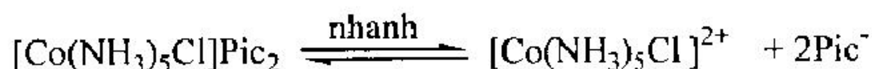
Các phản ứng nhanh của các ion phức trơ. Với sự tham gia của các ion phức trơ thì phản ứng xảy ra nhanh, trong đó các liên kết kim loại – phối tử không bị động đến. Chúng ta xét bốn kiểu phản ứng như thế:

1. Phản ứng kết tủa. Trong các phản ứng kiểu này ion phức tham gia như một thể thống nhất. Chúng diễn ra như những phản ứng ion nhanh tiêu biểu. Khi đó độ hòa tan của các hợp chất nhận được có một số đặc điểm. Ví dụ, để định lượng ion picrat (Pic^-) người ta dùng cation $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ làm chất kết tủa. Tủa $[Co(NH_3)_5Cl]Pic_2$ ít tan. Ở 20°C nồng độ tổng của coban trong dung dịch (C_{Co}) sau 48 giờ, sau khởi đầu bão hòa, tăng lên đáng kể. Sự việc là, sự hóa nước (aquation) chậm của ion $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$



$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \xrightleftharpoons{\text{chậm}} [Co(NH_3)_5H_2O]^{2+} + Cl^-$$

ngoài việc ảnh hưởng đến C_{Co} của phản ứng

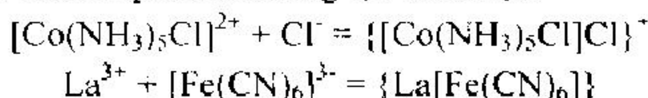


$$[Co(NH_3)_5Cl]Pic_2 \xrightleftharpoons{\text{nhanh}} [Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + 2Pic^-$$

nó không thể đồng nhất hóa C_{Co} với nồng độ cân bằng của $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Độ hòa tan của những tủa, chứa các ion phức trơ, có thể bị tăng mạnh theo thời gian do phản ứng chậm của những ion đó trong dung dịch. Sự tích tụ sản phẩm của những phản ứng như thế có thể dẫn đến sự lắng tủa. Khi đó tính không tương ứng (incongruence) của sự hòa tan sẽ được thể hiện chậm bằng hiệu ứng tổng.

2. Phản ứng tập hợp. Các phản ứng này cũng thường được gọi là phản ứng tạo phức cầu ngoài, sự tạo thành các hợp chất siêu phức

(supercomplex). Thường gặp nhất là sự tạo thành cái gọi là cặp ion bằng ion phức, tức là sự tạo thành tập hợp, trong đó phần tử ở cầu ngoại liên kết với ion phức chỉ bằng lực tĩnh điện:

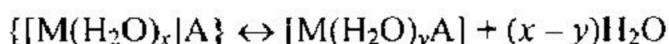


$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + Cl^- = \{[Co(NH_3)_5Cl]Cl\}^+$$

$$La^{3+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = \{La[Fe(CN)_6]\}$$

Các tập hợp có thể được tạo thành bằng các ion phức trơ và không ổn định. Trong trường hợp các ion trơ có thể nghiên cứu tập hợp ở dạng thuần khiết hơn, do nó không bị các quá trình thế làm cho phức tạp, vì các quá trình đó đã bị kìm hãm. Khi quá trình thế phối tử nội bằng phối tử ngoại gặp thuận lợi về nhiệt động học, thì có thể xem xét cặp ion như là sản phẩm trung gian của phản ứng thế. Chẳng hạn, khi tương tác Fe^{3+} với $Fe(CN)_6^{3-}$ thì đầu tiên tạo thành cặp ion $\{[Fe(H_2O)_6][Fe(CN)_6]\}$, sau đó xảy ra việc đẩy phân tử nước ra khỏi cầu phối trí nội và sự tạo thành phức hai nhân cầu nối $[(H_2O)_5Fe(CN)Fe(CN)_5]$.

Đối với các phức không ổn định thì cân bằng sau đây sẽ nhanh chóng được thiết lập:

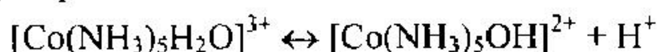


$$\{[M(H_2O)_x]A\} \leftrightarrow [M(H_2O)_yA] + (x - y)H_2O$$

Ví dụ, phức $NiSCN^+$ bao gồm 25% $\{[Ni(H_2O)_x]SCN^+$ và 75% $[Ni(H_2O)_ySCN]^+$. Thêm vào đó, các phần tử $\{[M(H_2O)_x]A\}$ và $[M(H_2O)_yA]$ (cặp ion và phức chất) khác nhau chỉ bằng số phân tử dung môi và phân biệt được nhau bằng các phương pháp phân tích cấu trúc, ví dụ phương pháp phổ hồng ngoại.

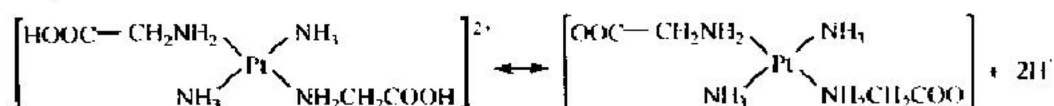
Phần tử cầu ngoại có thể được liên kết bằng các lực không phải tĩnh điện. Ví dụ, cation $[Co(NH_3)_5SCN]^{2+}$ tập hợp với cation Ag^+. Tập hợp được thực hiện nhờ nguyên tử cho tự do S trong ion thiocyanua, và liên kết thiên về cộng hóa trị. Trong phối trí cầu ngoại của cation thì phần tử phức hai nhân được tạo thành. Phản ứng tập hợp của các ion phức trơ thường dẫn đến sự tạo thành các phần tử hai nhân, trong đó một nửa phần tử xử sự như phần tử trơ, còn nửa kia – như phần tử không ổn định. Thêm vào đó toàn bộ phần tử hai nhân phân li nhanh chóng và thuận nghịch thành các phần tử một nhân.

3. Các phản ứng nhanh của các phối tử phối trí. Các phản ứng này trước tiên liên quan đến phản ứng chuyển proton. Giai đoạn đầu của thủy phân ion phức trơ thường là phản ứng tách proton từ một phối tử, ví dụ từ phân tử nước:



$$[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} \leftrightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + H^+$$

hoặc từ axit amin:

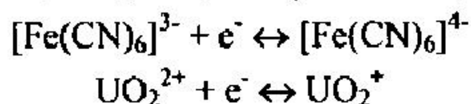


Nếu proton trong phân tử phối tử liên kết không ổn định, thì toàn bộ phản ứng diễn ra nhanh và thuận nghịch. Proton liên kết không ổn định trong phối tử có tốc độ trao đổi cao với môi trường. Vì vậy mà việc nghiên cứu sự trao đổi của ion phức với môi trường bằng nguyên tử hydro đánh dấu và bằng các nguyên tử cho đánh dấu, cho những kết quả khác nhau.

Việc tách proton từ phối tử phối trí diễn ra dễ hơn nhiều, so với từ phối tử tự do. Chẳng hạn, khi lực ion là 0,1 thì pK phân li của ion hydroetylendiamintetraacetat HY^{3-} bằng 10,3, còn pK của phức LaHY – gần 2,2. Với quan điểm tĩnh điện, điều đó được giải thích bằng sự chống phân cực (contrapolarization) – đẩy ion tích điện dương H^+ bằng ion trung tâm tích điện dương. Hiệu ứng đó có thể dẫn đến sự phân li của các phối tử không tách proton trong dung dịch nước. Chẳng hạn, trong các phức amoniac của Pt^{4+} và Hg^{2+} proton bị tách khỏi amoniac, chuyển thành ion amid phối trí NH_2^-, còn trong các phức của Ga^{3+} và In^{3+} với các oxi-axit (axit tactaric – HOOCCHOHCHOHCOOH, axit citric – $HOOCCH_2C(OH)(COOH)CH_2COOH$, v.v...), với glycerin - $HOCH_2CHOHCH_2OH$ và glycol – $HOCH_2CH_2OH$, thì proton của các nhóm rượu bị tách khỏi.

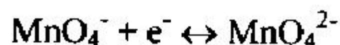
Hiện tượng chống phân cực tương đương với sự di chuyển mật độ điện tử về phía ion trung tâm dọc theo các liên kết σ. Khi tạo phức mật độ điện tử π trong phối tử thường bị chuyển dịch trong hướng đối nghịch. Điều đó xảy ra là do nguyên tử cho không tham gia vào liên hợp với các liên kết π của phối tử khi nó phối trí (xem cấu tạo của phức ure ở trang 18).

4. Các phản ứng oxi hóa – khử. Phản ứng oxi hóa – khử trong dung dịch có thể được hình dung như là tổng số của hai phản ứng điện hóa liên hợp. Những phản ứng như thế trên điện cực trơ (indifferent), được đưa vào dung dịch, xảy ra nhanh nếu như chúng không kèm theo sự thay đổi cấu hình của ion phức, của oxo-anion hoặc của oxo-cation và chỉ liên quan tới việc nhận hoặc chuyển trao điện tử:

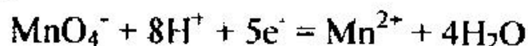


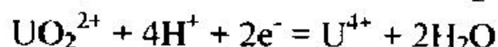
$$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- \leftrightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}$$

$$UO_2^{2+} + e^- \leftrightarrow UO_2^+$$


$$MnO_4^- + e^- \leftrightarrow MnO_4^{2-}$$

Phản ứng điện hóa trên điện cực diễn ra nhanh và thuận nghịch dẫn đến sự xuất hiện thế oxi hóa – khử cân bằng trên đó. Các phản ứng diễn ra chậm, như:


$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$$


$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- = U^{4+} + 2H_2O$$

liên quan đến sự thay đổi thành phần và cấu hình của các phần tử phản ứng. Thế của điện cực trơ trong hệ thống với những phản ứng như thế thường ở xa thế cân bằng.

Các quá trình oxi hóa – khử trong dung dịch khi không có mặt các điện cực diễn ra theo cơ chế, trong đó các phần tử của chất oxi hóa và chất khử hợp nhất lại thành phức hoạt động. Nếu phức hoạt động được tạo thành dễ dàng (ví dụ, nhờ sự giúp đỡ của phản ứng tập hợp) và cấu tạo của nó tạo điều kiện cho việc chuyển điện tử nội phân tử, thì phản ứng oxi hóa – khử diễn ra nhanh.

III. KHẢ NĂNG TỒN TẠI CỦA CÁC ĐỒNG PHÂN

Giả sử hiện tượng đồng phân của hai chất được gây nên bởi hiện tượng đồng phân của phần tử phức có trong thành phần của hai chất đó. Ta kí hiệu phần tử phức là R, toàn bộ chất là RA, khi đó tất cả các phần tử tham gia vào cầu phối trí nội được kí hiệu là A. Ta xét các trường hợp tồn tại và cùng tồn tại có thể có của các đồng phân theo quan điểm nhiệt động học, sau khi thừa nhận rằng tất cả các phản ứng đều dẫn đến trạng thái cân bằng.

1. Đồng phân hóa trong phaz rắn. Ta ghi phản ứng dưới dạng:

$$RA \leftrightarrow R'A \qquad (3.6)$$

Ta kí hiệu sự thay đổi thế đẳng áp-đẳng nhiệt (năng lượng tự do Gibbs) tương ứng với nó (phản ứng) là ΔG^o. Có hai phương án:

a) Nếu RA và RA' tạo nên các phaz riêng biệt, thì ΔG^o bằng hiệu số các năng lượng tự do tạo thành của R'A và RA tương ứng:


$$\Delta G^o = \Delta G^o_{f(R'A)} - \Delta G^o_{f(RA)} \qquad (3.7)$$

Nếu $\Delta G^o < 0$, tức là $\Delta G^o_{f(R'A)} < \Delta G^o_{f(RA)}$, thì chất R'A có lợi về năng lượng hơn và phản ứng chuyển về bên phải cho đến cùng. Còn nếu $\Delta G^o > 0$, thì phản ứng đi về bên trái đến cùng. Nếu khi thay đổi các điều kiện bên ngoài (ví dụ, nhiệt độ) mà ΔG^o bảo toàn được dấu của nó, thì chỉ có một đồng phân bền duy nhất. Nếu ΔG^o đổi dấu, thì điểm hoặc đường thẳng trên giản đồ phaz, tương ứng với biểu thức

$\Delta G^o = 0$, là ranh giới của các vùng bền của cả hai đồng phân. Các đồng phân có thể ở trong cân bằng chỉ với các điều kiện bên ngoài tương ứng với ranh giới đó (các đường thẳng chuyên tiếp);

b) Nếu RA và R'A trao cho nhau các dung dịch rắn thì $\Delta G^o = -RT\ln K$, ở đây $K = a_{R'A}/a_{RA}$ là hệ số cân bằng của phản ứng (3.6). Giả sử hoạt độ của các chất tỉ lệ với các phần mol của chúng ($N_{R'A}$ và $N_{RA} = 1 - N_{R'A}$ tương ứng). Khi đó từ phương trình:

$$\Delta G^o = RT\ln\frac{N_{R'A}}{1 - N_{R'A}}$$

thấy rằng, khi $\Delta G^o = 0$ nồng độ của các đồng phân bằng ($N' = 0{,}5$), còn khi tăng ΔG^o thì nồng độ của đồng phân ít có lợi về năng lượng hơn sẽ giảm đột ngột: ở 25°C và $\Delta G^o = 1{,}3$ kcal/mol thì $N' = 0{,}1$, khi $\Delta G^o \approx 2{,}7$ kcal/mol thì $N' = 0{,}01$ và tiếp tục giảm đến 10 lần khi ΔG^o tăng thêm 1,3 kcal/mol.

Như vậy, thực tế đồng phân biến khỏi hỗn hợp cân bằng, nếu để tạo thành nó phải tiêu hao công nhiều hơn 7-8 kcal/mol so với để tạo thành đồng phân bền.

2. Đồng phân hóa trong dung dịch. Do trong dung dịch có thể không tính đến phần tử của cầu phối trí ngoại, nên phản ứng (3.6) được đơn giản đến:



$$R \leftrightarrow R'$$

Khi đó $\Delta G^o = \Delta G^o_{f(R')} - \Delta G^o_{f(R)} = \Delta(\Delta G^o_f)$, tức là sự thay đổi tiêu chuẩn của năng lượng tự do trong quá trình phản ứng bằng hiệu số của các năng lượng tự do tạo thành các phần tử R và R' trong dung dịch nghiên cứu. Mặt khác,

$$\Delta G^o = -RT\ln K \approx -RT\ln\frac{[R']}{[R]} \qquad (3.8)$$

Như vậy tỉ số các nồng độ cân bằng phụ thuộc vào hiệu số các năng lượng tự do tạo thành của các đồng phân. Cũng như trong trường hợp các dung dịch rắn, đồng phân thực tế biến khỏi hỗn hợp cân bằng, nếu như để tạo thành nó phải tiêu tốn công nhiều hơn 7-8 kcal/mol so với để tạo thành đồng phân bền hơn. Khi sự khác biệt trong năng lượng quá nhỏ (chẳng hạn, ở hai cấu hình cation $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ - khối bát diện kéo dài và thu ngắn ΔG^o trong dung dịch nước, ở nhiệt độ phòng, bằng 1 kcal/mol), thì nồng độ của cả hai dạng đồng phân xấp xỉ nhau.

3. Các khả năng động học của sự tồn tại các đồng phân. Theo nhiệt động học chỉ có những đồng phân nào có năng lượng tạo thành gần với năng lượng tạo thành của đồng phân bền nhất là có thể cùng tồn tại với đồng phân này.

Thực ra có thể có sự cùng tồn tại của các hợp chất-đồng phân, mà năng lượng tự do tạo thành ΔG^o_f của chúng khác nhau bằng những đại lượng rất lớn. Chẳng hạn, ΔG^o_f của dimetyl ete CH_3OCH_3 lớn hơn của rượu etylic, một đồng phân của nó, đến 13 kcal/mol. Hỗn hợp cân bằng của các chất này thực tế không cần phải chứa dimetyl ete, còn các hỗn hợp với thành phần khác cần phải không bền nhiệt động. Tuy nhiên, các hỗn hợp bền trong thời gian của dimetyl ete và rượu etylic có thể được tạo nên với bất kì tỉ lệ nồng độ nào. Điều đó có được là do không đạt được cân bằng nhiệt động của phản ứng R ↔ R', tức là các phản ứng R → R' và R ← R' diễn ra với tốc độ vô cùng nhỏ. Với tốc độ nổi bật của sự chuyển hóa lẫn nhau, cân bằng nhiệt động đạt được theo thời gian, nhưng đồng phân không bền cùng tồn tại khá lâu với đồng phân bền. Ở những tốc độ lớn của phản ứng đồng phân hóa sự tồn tại của các đồng phân được xác định chỉ bằng các tiêu chuẩn nhiệt động.

Như vậy, vùng tồn tại của các đồng phân bền nhiệt động được mở rộng đáng kể bằng các yếu tố động học, mà tác động của chúng lại phụ thuộc vào cơ chế phản ứng. Các cơ chế này có thể phân ra ba nhóm:

- Đồng phân hóa bằng cách thay đổi góc hóa trị bên trong phân tử mà không bẻ gãy các liên kết hóa học đang tồn tại đối với đồng phân lặp lại, các đồng phân cấu dạng, v.v...
- Đồng phân hóa của sự sắp xếp lại nội phân tử.
- Đồng phân hóa, diễn ra với sự đứt gãy liên kết trong phân tử và với sự tạo thành tạm thời các sản phẩm trung gian.

Ở trạng thái tinh thể, khi độ linh động của các nguyên tử trong các phân tử và trong các ion phức bị hạn chế mạnh, việc thực hiện một cơ chế bất kì nào trong số các cơ chế đó của sự đồng phân hóa gặp khó khăn lớn, còn cơ chế thứ ba thực tế bị loại bỏ. Các đồng phân không bền có thể được ổn định dễ hơn hết trong dạng rắn. Việc chuyển chúng vào dung dịch làm thuận lợi cho sự đồng phân hóa, tuy nhiên thậm chí ở trạng thái lỏng và trạng thái khí đã biết (đặc biệt đối với các hợp chất hữu cơ) các đồng phân với tốc độ chuyển hóa lẫn nhau không đáng kể nếu nó xảy ra với sự đứt gãy các liên kết trong phân tử.

Nhiệt độ qui ước của cái gọi là đồng phân hóa-nhiệt, trong đó phức giả bền nhanh chóng bị đồng phân hóa. Ví dụ, đối với cis-$[Pt(NH_3)_2Br_2]$ nhiệt độ đó là 205°C, còn đối với cis-$[Pt(C_2H_5NH_2)Br_2]$ 120°C.

Chương 4

CÁC KIỂU CƠ BẢN CỦA HỢP CHẤT PHỨC

Các hợp chất phức được phân loại theo nguyên lí cấu trúc. Người ta phân ra các nhóm phức một nhân với các phối tử một răng, các phức với các phối tử nhiều răng và các phức nhiều nhân, cuối cùng là nhóm các hợp chất phối trí, mà khi tạo thành chúng đã sử dụng các quĩ hàm π* của các phối tử (các phức olefin, các hợp chất sandwich, cacbonyl, cyanua và các nitrozyl).

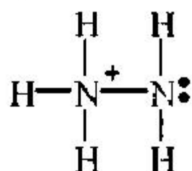
I. CÁC PHỨC MỘT NHÂN VỚI CÁC PHỐI TỬ MỘT RĂNG

Các nguyên tử cho trong các hợp chất phức có thể là:

C	N	O	F
	P	S	Cl
	As	Se	Br
	Sb	Te	I

Thêm vào đó, các nguyên tử halogen làm chất cho hầu như chỉ dưới dạng các ion halogenua hoặc polihalogenua (F^-, Cl^-, Br^-, I^-, I_3^-, v.v...). Các nguyên tử còn lại thể hiện tính chất cho theo đặc trưng trong các phân tử đa dạng. Trong bảng 4.1 dẫn ra các ví dụ về việc thể hiện tính chất cho của nguyên tử oxi.

Phối tử thường là những anion hoặc phân tử trung hòa, vì các phối tử tích điện dương khi tiếp cận với ion kim loại sẽ không có lợi về mặt năng lượng. Tuy nhiên, người ta cũng được biết các ví dụ của các hợp chất phức với các phối tử-cation; về nguyên tắc, khi đó điện tích dương bị đẩy khỏi nguyên tử cho. Chẳng hạn, trong tinh thể $(N_2H_5)_2Zn(SO_4)_2$ cation Zn^{2+} phối trí với ion hydrazin



thông qua nguyên tử nitơ không mang điện.

Bảng 4.1. Một số kiểu phối tử chứa nguyên tử oxi

Kiểu phối tử	Phối tử	Phân tử phức
Nước và các ion của nó	H_2O	$Al(H_2O)_6^{3+}$
	OH^-	$FeOH^{2+}$
	O^{2-}	WO_4^{2-}
Các anion của các axit vô cơ chứa oxi	SO_4^{2-}, CO_3^{2-}	$[Co(NH_3)_5CO_3]^+$
Các anion của các axit cacboxylic	CH_3COO^-, $C_2O_4^{2-}$	$[CuCH_3COO]^+$
Các hợp chất với nhóm rượu ion hóa hoặc không ion hóa	$C_6H_5O^-$	$[La(C_6H_5O)]^{2+}$
Các oxid của các amin, phosphin, sulfon, sulfoxid, v.v...	C_5H_5NO (pyO)	$[La(pyO)_8]^{3+}$
Các ete, kể cả các ete vòng	$C_4H_8O_2$	
Các hợp chất với nhóm keto	CH_3COCH_3 (aceton)	

Ta xét các nhóm ion kim loại sau đây:

1) Các cation tám điện tử (vỏ điện tử ngoài kiểu s^2p^6): Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Fr^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Ra^{2+}, Al^{3+}, Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Ac^{3+}, Th^{4+}, Ce^{4+}, Hf^{4+}, Zr^{4+}, v.v...;

2) Các cation hai điện tử: Li^+, Be^{2+};

3) Các cation *f*: Ce^{3+}, Pr^{3+},..., Lu^{3+}, U^{3+}, U^{4+}, Am^{3+},...;

4) Các cation *d* chuyển tiếp: Ti^{3+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pd^{2+}, Pt^{2+},...;

5) Các cation mười tám điện tử ($s^2p^6d^{10}$): Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+}, Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}, Sn^{4+}, Hg^{2+}, Tl^{3+}, Pb^{4+},...;

6) Các cation với lớp vỏ mười tám điện tử xếp chồng: Ge^{2+}, Sn^{2+}, Pb^{2+}, Tl^+, Sb^{3+}, v.v...

Các cation tám và hai điện tử tạo nên các phức chất kiểu tĩnh điện, chúng không ổn định. Độ bền của những phức đó phụ thuộc vào các đặc trưng tĩnh điện của ion kim loại trung tâm và của phối tử. Điện tích của cation càng lớn, bán kính của nó càng nhỏ, thì phức chất càng bền. Vì vậy, những phối tử, mà trên nguyên tử cho của chúng có điện tích hiệu dụng lớn hơn cả với bán kính tối thiểu: florua-ion và các phối tử với nguyên tử cho oxi tích điện, đều cho những phức chất bền hơn. Có thể biểu diễn ái lực của các nguyên tử cho đối với các cation kiểu này theo sơ đồ:

N > P > As trong nhóm V

O > S > Se trong nhóm VI

$F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ trong nhóm VII

Người ta đã biết các florua phức đối với các ion tích điện cao của nhóm này, còn trong một số trường hợp (khi tách niobi và tantal dưới dạng các hợp chất K_2TaF_7 và K_2NbOF_5, v.v...) chúng đóng vai trò quan trọng trong công nghệ. Được biết rằng những kim loại như: titan, niobi, tantal chống chịu tốt đối với tác động của axit. Tuy nhiên có thể hòa tan chúng trong hỗn hợp axit nitric và florhydric, trong đó axit thứ nhất đóng vai trò chất oxi hóa, còn axit thứ hai đóng vai trò chất tạo phức.

Các cation với lớp vỏ điện tử *f* lấp đầy một phần cũng xử sự tương tự như vậy, tức là chúng tạo nên các phức tĩnh điện không ổn định; những khác biệt trong cấu trúc của vỏ *f* không gây nên những thay đổi định tính đáng kể. Tuy vậy việc tồn tại của lớp vỏ *f* lấp đầy một phần làm tăng độ bền của phức chất nhờ vào năng lượng ổn định trường tinh thể. Hiệu ứng này không được xuất hiện ở các cation với cấu hình f^7 (Gd^{3+}, Eu^{2+}) và f^{14} (Lu^{3+}). Các phức chất hai điện tử, tám điện tử và các cation *f* thống nhất lại trong "*lớp A*".

Các cation 18-điện tử tích điện thấp và một số cation *d* với các cặp ion *d* có khuynh hướng tạo các liên kết cho với các quĩ hàm *d* nhận của các nguyên tử cho S, Se và Te (nhưng không phải O), P và As (nhưng không phải N) và với các anion Cl^-, Br^-, I^- (nhưng không phải F^-). Các cation đó (Pd^{2+}, Pt^{2+}, Ag^+, Au^{3+}, Ir^{3+}, Hg^{2+}, ...) và cả một số các cation với lớp vỏ 18-điện tử xếp chồng thuộc "*lớp B*".

Những nguyên tố, thể hiện các tính chất của các cation loại B ở những bậc oxi hóa nào đó (Rh, Ir, Pd, Pt, Au, Ag và Hg thể hiện những tính chất đó ở tất cả các bậc oxi hóa) được dẫn trong bảng 4.2.

Bảng 4.2. Sự phân bố các nguyên tố lớp B trong bảng tuần hoàn

												B	C	N	O	F
Li	Mg											Al	Si	P	S	Cl
Na	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
K	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
Rb	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Cs	Ra	Ac	Th	Pa												

Sự tạo thành các liên kết cho thường được thể hiện trong việc tăng tính trơ của phức chất, còn đối với các cation chuyển tiếp – thể hiện trong việc ghép cặp cưỡng bức các điện tử *d* của chúng cùng với việc giảm tương ứng moment từ của phức chất (các phức thấp spin).

Việc tạo thành các phức clorua bền (nhưng không phải florua, như ở các cation lớp A) là điểm đặc trưng quan trọng đối với các cation lớp B. Các kim loại quí không tan trong axit nitric, nhưng tan trong hỗn hợp các axit clorhydric và nitric (nước cường toan) nhờ việc tạo thành các phức clorua $AuCl_4^-$ và $PtCl_6^{2-}$.

Khác với các cation lớp A, ở đây điện tích thấp và độ phân cực thấp của ion trung tâm làm thuận lợi cho độ bền của phức. Điện tích thấp làm tăng số lượng điện tử ở nguyên tử trung tâm và ít cản trở sự tạo thành các liên kết cho. Vì vậy, ion Cu^+ thuộc lớp B, mà Cu^{2+} thì không. Sơ đồ ái lực của các nguyên tử cho đối với các cation lớp B như sau:

$N << P > As > Sb$ trong nhóm V

$O << S \approx Se \approx Te$ trong nhóm VI

$F^- << Cl^- < Br^- < I^-$ trong nhóm VII

Các phức cyanua là đặc trưng quan trọng đối với các cation này.

Các cation 18-điện tử và các cation *d* có hàng loạt các đặc tính trong tạo phức. Trước hết đó là ái lực cao đối với các nguyên tử cho nitơ và lưu huỳnh, thêm vào đó ái lực đối với nguyên tử cho nitơ cao hơn đối với nguyên tử cho oxi. Đặc biệt điều đó thấy rõ khi tương tác các cation ấy với amoniac. Trong dung dịch amoniac có chứa các phối tử "oxi" OH^- và các phối tử "nitơ" NH_3. Nếu các cation lớp A khi tương tác với amoniac mà tạo thành các hydroxit hoặc các hydroxo-ion phức (berili), thì các cation của nhóm nghiên cứu, theo qui tắc, sẽ cho ra các phức amoniac. Nhóm các cation này rất lớn và rất đa dạng về tính chất, dường như là nhóm chuyển tiếp giữa các lớp A và B. Một số yếu tố (sự tăng điện tích ở Fe^{3+}, sự xuất hiện lớp vỏ d^5 ở Mn^{2+}, v.v...) làm thuận lợi cho độ tĩnh điện nâng cao. Chẳng hạn, ion Fe^{3+} tạo các phức florua bền, còn dưới tác dụng của NH_4OH nó kết tủa dưới dạng hydroxit, tức là nó xử sự như một cation lớp A.

Trong thuyết điện tử của axit và baz của Lewis thì chất nhận đóng vai trò của axit, chất cho – baz. Theo đó các axit và baz được chia thành "cứng" (các phần tử phân cực yếu với những đặc trưng tĩnh điện cao) và "mềm" (các phần tử dễ phân cực với điện tích nhỏ và kích thước lớn). Các axit mềm tương tác hiệu quả với các baz mềm, còn

các axit cứng – với baz cứng. Như vậy, các cation lớp A là các axit cứng Lewis, còn các cation lớp B – mềm. Thuộc về baz mềm Lewis là các sulfua, olefin và các phối tử khác, có ái lực nâng cao với các cation lớp B, còn thuộc về các baz cứng – các phối tử chứa oxi và florua-ion.

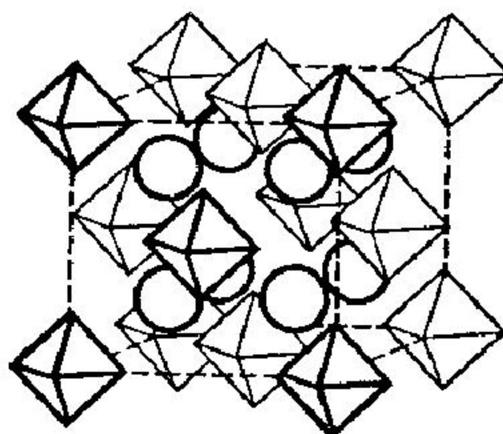
Sự khác biệt chủ yếu trong độ bền của hợp chất phức của các ion kim loại khác nhau cho phép tạo nên các thuốc thử phân tích nhóm và ứng dụng phương pháp "che dấu". Phương pháp này được ứng dụng trong công nghệ và trong hóa phân tích và được hình dung như sau: dung dịch, chứa hỗn hợp các ion kim loại, được xử lí với hai thuốc thử, trong đó thuốc thử nhóm liên kết hàng loạt các cation vào trong các phức để che dấu chúng. Nhờ đó mà thuốc thử thứ hai liên kết vào các phức chất hoặc kết tủa chỉ những ion không bị che dấu và tác dụng của thuốc thử này trở nên đặc thù hơn. Các cation lớp A thường được che dấu bằng florua, chúng tạo với ion này thành những phức rất bền hoặc tạo thành tủa; chúng cũng được che dấu bằng nhiều thuốc thử chứa oxi. Các ion kim loại chuyển tiếp thường được che dấu bằng các amin. Đối với các cation lớp B và một số các cation chuyển tiếp, không thuộc lớp này, thì cyanua là tác nhân che dấu tuyệt vời. Các cation này cũng rất nhạy với tác động của các phối tử chứa lưu huỳnh, trong khi đó các cation lớp A thực tế không phản ứng với các phối tử này. Florua và cyanua được ứng dụng thành công để che dấu trong phép đo tạo phức hoặc phép đo tạo vòng càng (chelatometry), trong đó thuốc thử thứ hai là axit etylendiamintetraacetic hoặc muối di-natri của nó, trilon B.

Nhóm phức một nhân rất đông đúc. Một nhóm lớn các hợp chất phối trí với công thức chung $[M(NH_3)_6]X_n$, ở đây M – ion trung tâm, X – gốc axit đơn hóa trị; *n* – bậc oxi hóa của kim loại. Trong các amoniacat (ammoniate) các phân tử amoniac có thể bị thay thế một phần bằng các ion hoặc các phân tử trung hòa: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, $[Co(en)_3]X_3$, $[Co(NH_3)_2(en)_2]X_3$, $[Co(NH_3)(en)_2py]X_3$, $[Cr(NH_3)_5H_2O]X_3$, $[Co(NH_3)_3(H_2O)_2]X_3$. Hợp chất kiểu hexaamin đã được tìm thấy đối với Cr^{3+}, Ir^{3+}, Pt^{4+}, Ni^{2+}, Co^{3+}, Fe^{2+}, v.v... Các hợp chất kiểu tetraamin thường được tạo nên ở các kim loại hóa trị hai (Pt^{2+}, Pd^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}): $[Pd(NH_3)_4]X_2$, $[Cu(NH_3)_4]X_2$, v.v...

Nhóm các phức acido (acidocomplexes) halogenua $[MX_6]^{n-6}$ thật đa dạng. Trong những hợp chất như thế ion trung tâm thường thấy nhất là các cation điện tích ba hoặc bốn, đôi khi là các cation phi kim loại: $[SiF_6]^{2-}$, $[AlF_6]^{3-}$, $[PF_6]^-$, $[FeF_6]^{3-}$, $[PdCl_6]^{2-}$, $[SnCl_6]^{2-}$, $[PtCl_6]^{2-}$. Người

ta đã biết các phức halogenua với số phối trí cao: $[NbF_7]^{2-}$, $[TaF_7]^{2-}$, $[ZrF_9]^{5-}$. Các cyanua-ion và thiocyanua-ion tạo phức acido bền với nhiều kim loại: $K[Ag(CN)_2]$, $Na_3[Mo(CN)_8]$, $Co[Hg(SCN)_4]$.

Các ion phức một nhân đóng vai trò của các đơn vị cấu trúc cô lập trong mạng tinh thể và chiếm giữ các nút của nó. Chẳng hạn, khi kết tinh K_2PtCl_6 các ion K^+ và $[PtCl_6]^{2-}$ chiếm giữ các vị trí tương ứng của F^- và Ca^{2+} trong cấu trúc của florit (hình 4.1).

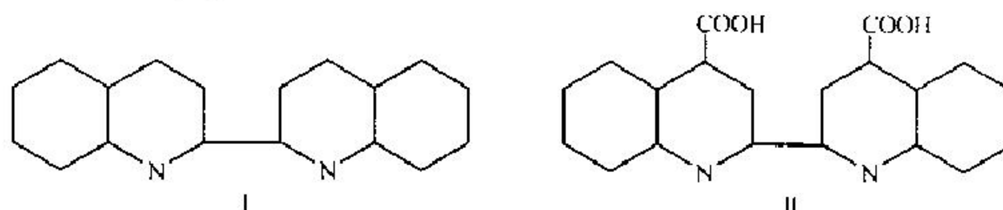


Hình 4.1. Các ion bát diện $PtCl_6^{2-}$ và cation K^+ trong mạng tinh thể của K_2PtCl_6 (cấu trúc của florit)

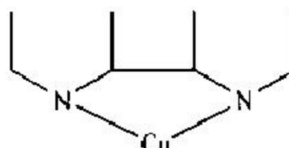
II. CÁC HỢP CHẤT PHỨC VỚI CÁC PHỐI TỬ NHIỀU RĂNG

Khi tạo phức với các phối tử nhiều răng ta nhận được các vòng có chứa ion kim loại*.

Các thuốc thử phân tích hữu cơ như 2,2'-diquinolyl (I) hoặc axit bicinchonic (II)

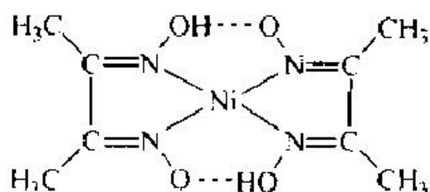


tạo với các ion Cu^+ phức chất có màu đỏ rực và chứa các vòng

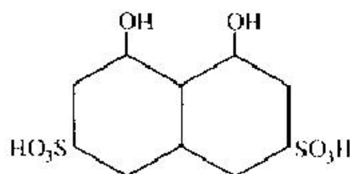


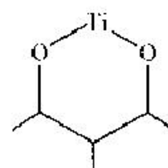
* Khi tạo các hợp chất phức nhiều nhân với một số nhóm cầu nối cũng nhận được các vòng.

Người ta đã nhận được tủa đỏ của dimetylglyoximat Ni^{2+} chứa hai vòng:



Phức của Ti^{4+} với axit chromotropic (III) có chứa vòng sáu cạnh **(IV)**:





Đầu tiên người ta chỉ biết các thuốc thử phân tích tạo vòng (α-nitrozo-β-naphtol, 8-oxiquinolin, v.v...) cho kết tủa với các ion kim loại nhất định. Vì vậy khái niệm về "các hợp chất nội phức" như về các phân tử trung hòa, trong đó anion liên kết bằng các lực hóa trị "chính" cũng như hóa trị "phụ". Thuật ngữ "hợp chất nội phức" đã không còn thích hợp, còn các hợp chất phức với các phối tử nhiều răng thường được gọi là vòng càng (chelate).

Cấu tạo và độ bền của hợp chất vòng phụ thuộc vào đại lượng vòng kích thước của vòng và tính tiếp cách (vòng cách vòng) của nó. Các vòng không tiếp cách (tiếp liên – vòng liền vòng) trong các phức khác với các vòng tiếp cách ở chỗ chúng không phẳng. Có thể dự đoán được cấu hình của chúng nếu sử dụng thuyết tiếp cách của Baeyer. Theo thuyết này, các hợp chất có lợi về năng lượng là những hợp chất, trong đó bảo toàn được góc hóa trị tiêu chuẩn và độ dài tiêu chuẩn của các liên kết.

Độ dài tiêu chuẩn của một số liên kết (Å)

C—C	1,54	C—O	1,43
C=C	1,34	C=O	1,22
C≡C	1,20	C—H	1,09
C—N	1,47	C—Cl	1,76
C≡N	1,16	C—Br	1,91

Tổng các góc trong của một thước góc *n* lồi phẳng bằng 180° (*n* – 2) lớn hơn, so với thước góc không phẳng. Vì vậy, vòng cần phải

không phẳng nếu như tổng các góc hóa trị tiêu chuẩn giữa các liên kết tạo nên nó lớn hơn 180° (*n* – 2). Ví dụ, ta xét cấu tạo của các cycloparafin. Góc hóa trị chuẩn α trong mạch polymetilen $-CH_2-CH_2-CH_2-$ bằng 109,5° (góc tứ diện trong lai hóa sp^3).

Theo công thức:

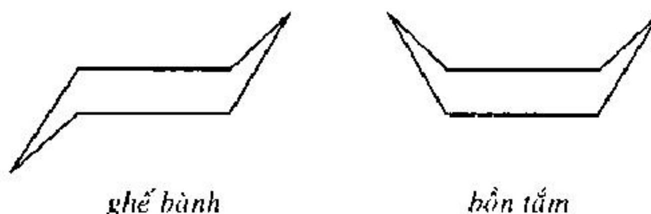
$$\Delta = \frac{180^{o}(n-2)}{n} - 109{,}5^{o}$$

ta tính hiệu số giữa góc hóa trị α trong các cycloparafin giả định và giá trị tiêu chuẩn của góc đó:

	4	5	6	7
n............	(cyclobutan)	(cyclopentan)	(cychexan)	(cycloheptan)
α, *độ*............	90	108	120	128,3
Δ=α - 109,5°...	-19,5	-1,5	+10,5	+18,8

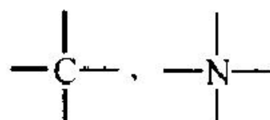
Từ các giá trị Δ suy ra rằng, cyclohexan và cycloheptan cần phải không phẳng, còn cyclobutan và cyclopentan – phẳng, thêm vào đó, cyclopentan thực tế không căng. Thuật ngữ "sức căng" được dùng cho các cấu hình, trong đó góc hóa trị hoặc độ dài liên kết khác biệt nhiều so với tiêu chuẩn. Thuật ngữ này xuất phát từ khái niệm về các liên kết như về các lò xo, đi từ một nguyên tử đến nguyên tử khác dưới một góc nhất định và có khả năng uốn cong hoặc kéo căng với một sức căng nào đó.

Cấu hình không căng và không phẳng (các đồng phân) của cyclohexan với góc hóa trị 109,5° có dạng:

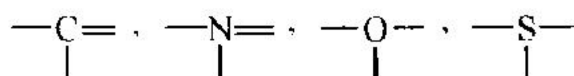


ghế bành *bồn tắm*

Các tính toán của cấu hình của các hợp chất phức bị phức tạp do sự đa dạng của các góc hóa trị và của các độ dài liên kết trong các hợp chất đó. Góc tứ diện 109,5° là góc chuẩn đối với các nguyên tử của phối tử, trong số đó có các nguyên tử cho, với số phối trí 4:

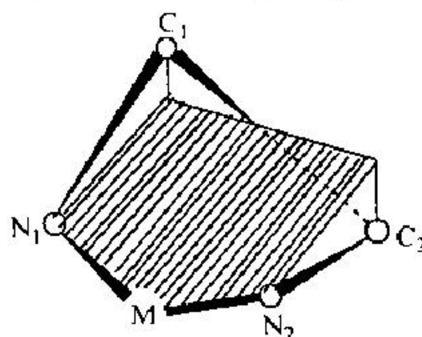


v.v... (lai hóa sp^3). Trên các nguyên tử của phối tử với số phối trí 3 (lai hóa sp^2):



góc hóa trị chuẩn phải bằng 120°, vì vậy cấu hình phẳng của benzen khác với cấu hình phẳng giả định cyclohexan là nó không bị căng. Còn về phần các góc hóa trị tiêu chuẩn ở nguyên tử kim loại, thì chúng khá đa dạng và phụ thuộc vào cấu tạo của cầu phối trí; các góc thường là 120°, 109,5° và 90°.

Ta xét các kết quả tính toán của cấu hình vòng năm cạnh, được tạo nên bởi Co^{3+} với etylendiamin NH_2-CH_2-CH_2-NH_2 :



Nếu qui định tất cả các chiều dài liên kết và bốn góc hóa trị, thì góc thứ năm được xác định từ yêu cầu đóng kín vòng. Nếu góc đó gần với chuẩn, thì vòng đó không bị căng. Giả sử các góc hóa trị tại các nguyên tử C và N đều bằng 109,5° (nguyên tử nitơ trong trường hợp này có số phối trí 4) và các chiều dài liên kết là: C-C 1,54 Å; C-N 1,47 Å; Co-N 2,00 Å.

Khi tính toán ta nhận được tọa độ của các nguyên tử như sau (Å):

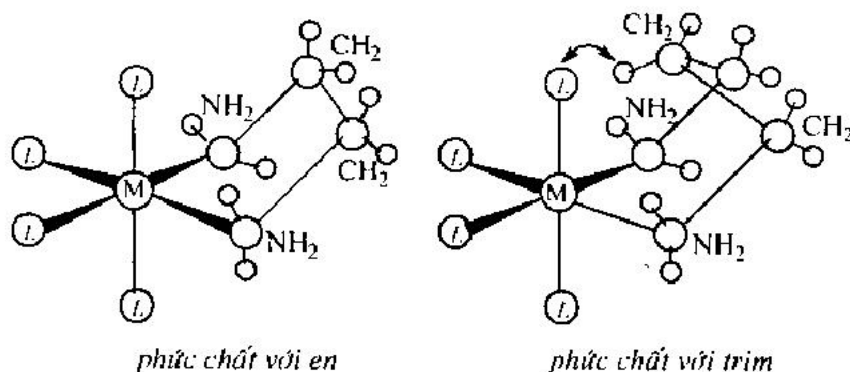
	x	y	z
Co...............	-1,46	0	0
N_1...............	0	1,37	0
N_2...............	0	-1,37	0
C_1...............	1,28	0,74	0,30
C_2...............	1,28	-0,74	-0,30

Thêm vào đó góc NCoN bằng 86,2°. Góc hóa trị chuẩn tại nguyên tử Co với cấu hình bát diện của hợp chất phối trí bằng 90°. Như vậy, sự biến dạng góc bằng 3,8°, hơn nữa nó có thể bị tái sắp xếp giữa tất cả các góc đó, vì thế mà vòng hầu như không bị căng. Tuy nhiên vòng không nằm trong mặt phẳng xy: nguyên tử C_1 nằm cao hơn nó, còn

nguyên tử C_2 thì nằm dưới. Các kết quả tính toán phù hợp với thực nghiệm: phân tích cấu trúc của $Co(en)_3^{3+}$ bằng phổ tia X cho thấy, với cùng một độ dài liên kết thì góc CoNC bằng 109,5°, góc NCC bằng 109,6° và góc NCoC bằng 87,4°.

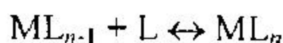
Các vòng năm cạnh không bị căng và không phẳng và trong các phức khác của kim loại chuyển tiếp tình hình cũng như thế.

Cũng tương tự như thế có thể xây dựng các vòng sáu cạnh không căng, không phẳng, song chúng bị uốn cong nhiều hơn là cyclohexan. Điều đó dẫn đến sự xuất hiện yếu tố bổ sung của tính không ổn định của các hợp chất phối trí với các vòng như thế. Các phối tử xích đạo, phân bố vuông góc với phần của vòng có chứa các nguyên tử cho, ngăn cản sự đi ra của vòng từ mặt phẳng xích đạo, tức là ngăn cản sự uốn cong của nó. Xuất phát từ hiệu ứng này, hiệu ứng sự căng *F*, các vòng không tiếp cách sáu cạnh kém bền hơn vòng năm cạnh. Điều đó có thể cho thấy, hằng số tạo phức của Cu^{2+} và Ni^{2+} với etylendiamin (*en*) và trimetylendiamin (*trim*), trong đó các vòng năm và sáu cạnh được thực hiện:



phức chất với en *phức chất với trim*

Các hằng số χ_n đối với phản ứng:



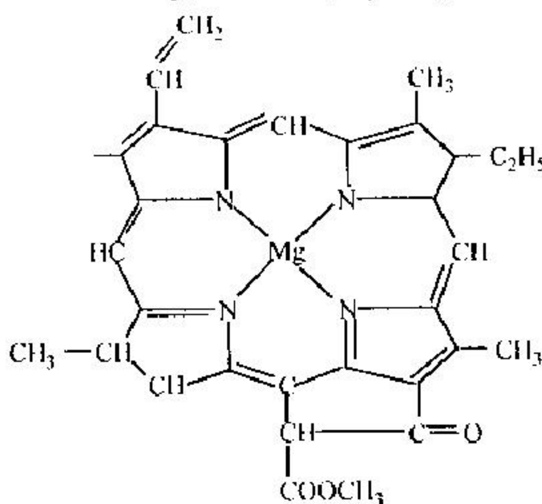
$$ML_{n-1} + L \leftrightarrow ML_n$$

được xác định ở nhiệt độ 0°C và lực ion 0,15 (bảng 4.3). Trong tất cả mọi trường hợp các giá trị $\lg\chi_n$ đối với *en* đều cao hơn là đối với *trim*, và *n* càng lớn, tức là càng nhiều vòng trong phần tử phức, thì hiệu ứng đó thể hiện càng rõ ràng hơn.

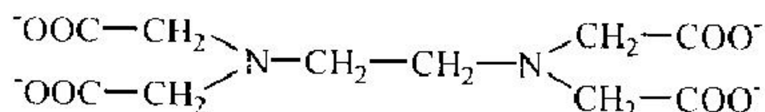
Bảng 4. 3. Hằng số tạo thành của các hợp chất phức của Cu^{2+} và Ni^{2+} với en và trim (ở 0°C và I = 0.15)

Hệ thống	$\lg\chi_1$	$\lg\chi_2$	$\lg\chi_3$
Cu^{2+} — en Cu^{2+} — trim	11,45 10,52 $\Delta\lg\chi_1$ = 0,93	9,83 7,94 $\Delta\lg\chi_1$ = 0,93	— — —
Ni^{2+} — en Ni^{2+} — trim	11,45 10,52 $\Delta\lg\chi_1$ = 0,93	11,45 10,52 $\Delta\lg\chi_1$ 0,93	11,45 10,52 $\Delta\lg\chi_3$ 0,93

Trong việc tạo thành vòng, các tính chất hóa học lập thể của ion kim loại đóng vai trò ít quan trọng hơn là các tính chất hóa học lập thể của phối tử. Các kiểu lai hóa khác nhau của các quĩ hàm của ion kim loại tương đối ít khác biệt nhau về năng lượng. Vì vậy có thể quan sát thấy cách lai hóa không có lợi, nếu tính bền của phức chất đồng thời tăng lên do tăng số liên kết giữa kim loại và phối tử. Các cấu hình phức chất xuất hiện khi đó được gọi là cấu hình bắt buộc. Ví dụ, trong phức của Pt^{2+} với β, β', β''-triaminotrietylamin bốn nguyên tử cho nitơ chiếm các đỉnh của hình tứ diện chứ không phải của hình vuông – là hình phối trí thông thường đối với Pt^{2+}. Trong chlorophil – chất màu lục của thực vật – phức của Mg^{2+} có cấu hình vuông phẳng không bình thường đối với cation này, do cấu tạo phẳng của vòng porphyrin:



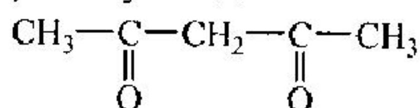
Ảnh hưởng của những đặc điểm hóa học lập thể của ion kim loại đến cấu hình phức chất bị yếu đi theo mức độ tăng độ răng của phối tử. Chẳng hạn, anion EDTA



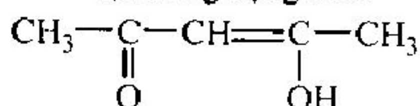
tạo các phức với Zn^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, v.v... như một phối tử năm hoặc sáu răng, tức là số phối trí của các cation đó không nhỏ hơn 5, trong khi đó số phối trí của Zn^{2+} và Hg^{2+} trong các phức halogenua bằng 4.

Tuy nhiên trong các phức với Ga^{3+}, Be^{2+} và một số các cation khác thì etylendiamintetraacetic-ion thể hiện độ răng 4 do thể tích nhỏ của ion trung tâm.

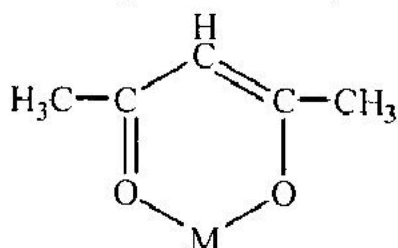
Các vòng sáu cạnh phẳng thực tế có trong tất cả các acetylacetonat kim loại. Acetylaceton



phản ứng với các ion kim loại trong dạng enol

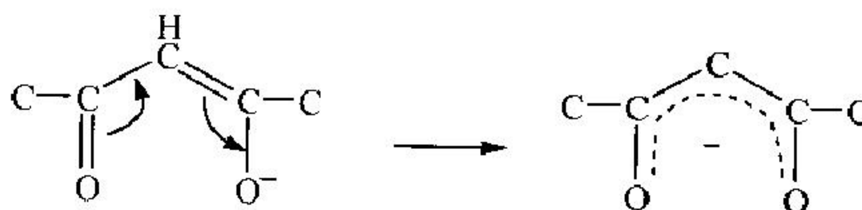


Các nghiên cứu chụp ảnh bằng tia X cho thấy, vòng

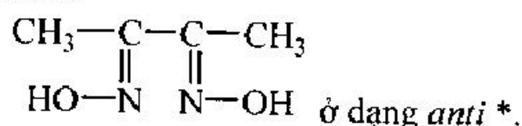


được xây dựng đối xứng và phẳng. Thêm vào đó các liên kết C-CH_3, theo độ dài, phù hợp với liên kết đơn, còn các liên kết C-O và C-C có độ bội $1 < n < 2$. Các acetylacetonat hoàn toàn bền vững; nhiều hợp chất trong số đó không bị phân hủy khi chưng cất. Vòng chelat xử sự như một chất thơm dưới tác dụng của hàng loạt tác nhân: trên nguyên tử trung tâm cacbon xảy ra các phản ứng halogen hóa, nitro hóa, acetyl hóa, v.v...

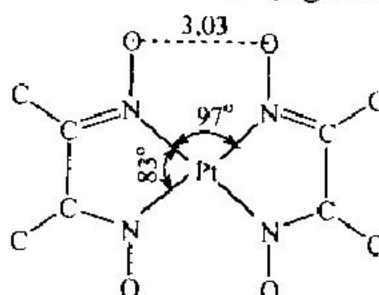
Phối tử trong các acetylacetonat, do kết quả tiếp cách các nối đôi, nên nó trở nên hoàn toàn đối xứng:



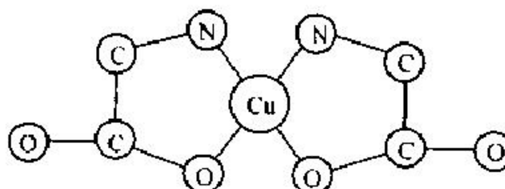
Không quan sát thấy sự tiếp cách của ion kim loại với phối tử: các liên kết M – O có độ dài phù hợp với liên kết đơn. Các vòng năm cạnh phẳng với hai liên kết đôi tiếp cách tạo với các ion kim loại chuyển tiếp dimetylglyoxim



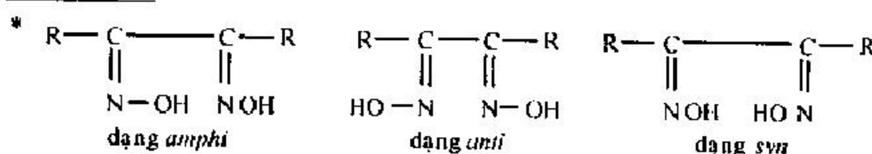
ở dạng *anti* *.



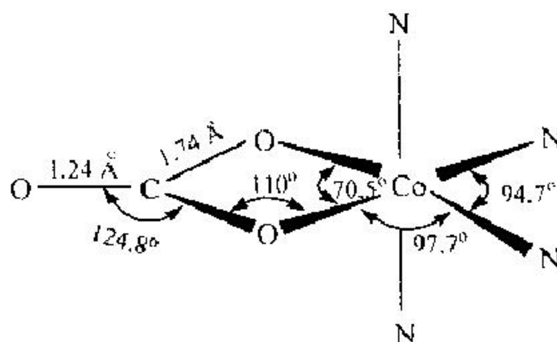
Trong dimetylglioximat góc hóa trị trên nguyên tử kim loại nhỏ hơn 90° và bằng 78° trên Co^{3+}, 80° trên Ni^{2+}, 79,5° trên Cu^{2+}, 83° trên Pt^{2+}. Trong tất cả các trường hợp đó không có sự giảm đáng kể độ dài liên kết kim loại – nitơ. Vì các vòng bốn cạnh, theo quan điểm của Baeyer, bị căng vô cùng, nên cacbonat-ion và các nhóm cacboxyl thường đóng vai trò của các phối tử một răng: chỉ có một nguyên tử oxi của nhóm $-C\begin{smallmatrix}=O\\ -O^-\end{smallmatrix}$ liên kết với ion kim loại, còn nguyên tử oxi thứ hai hướng về phía ion kim loại, ví dụ như trong phức chất của đồng với anion của axit aminoacetic:

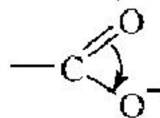


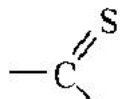
*

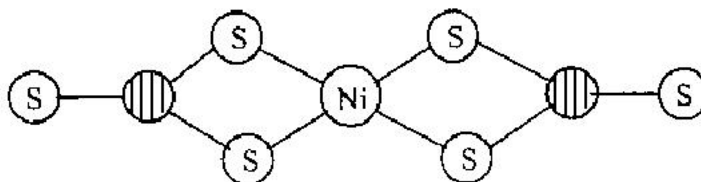


Trong một số phức chất của Co^{3+}, cũng như trong các cation với bán kính lớn UO_2^{2+}, Th^{4+}, v.v..., cacboxylat-ion có hai răng:



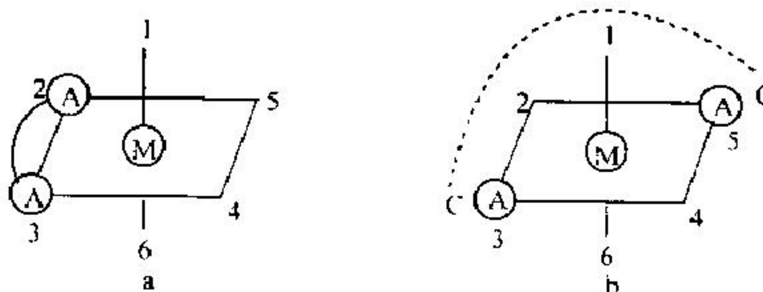
Nối đôi trong cacboxylat-ion tự do được làm bằng với liên kết C – O⁻ cho đến khi độ dài và độ bội  của các liên kết bằng nhau hoàn toàn. Giá trị bằng nhau của các liên kết ít nhiều bị vi phạm trong liên kết một răng của nhóm COO^-. Còn khi tạo thành vòng bốn cạnh thì giá trị bằng nhau đó được bảo toàn.

Được biết, có sự tạo thành vòng bốn cạnh bằng sulfat-ion, bằng iodat trong $Zr(IO_3)_4$, bằng periodat trong dẫn xuất $Cu^{3+}[Cu(IO_6)_2]^{7-}$, v.v... Nhóm dithiocacboxyl  phối trí với các ion kim loại chuyển tiếp thông qua hai nguyên tử lưu huỳnh để tạo thành vòng bốn cạnh:



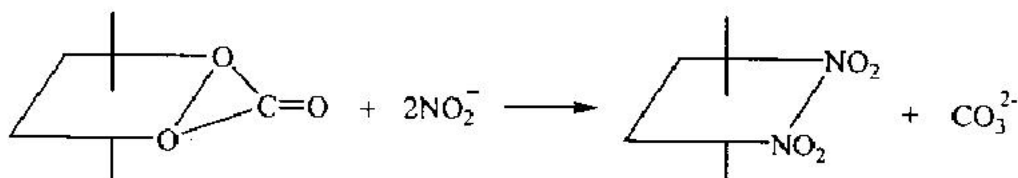
Điều đó chứng minh cho tính có lợi về năng lượng của sự tạo thành liên kết của các ion kim loại chuyển tiếp với nguyên tử lưu huỳnh.

Về nguyên tắc, phối tử nhiều răng chiếm những chỗ cạnh nhau trong cầu phối trí nội. Trong các cấu hình bát diện và vuông phẳng các phối tử hai răng chiếm hai vị trí *cis** (hình 4.2, a).



Hình 4.2. Sự phân bố của phối tử hai răng trong phức bát diện: (a) các nguyên tử cho tại các vị trí cis (b) tại các vị trí trans

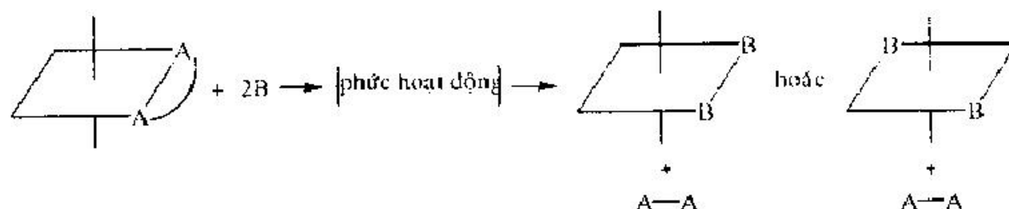
Theo Grinberg, có thể sử dụng tình thế đó để xác định cấu hình hình học của những phức chất đã được xác lập mối quan hệ di truyền với hợp chất có cấu tạo vòng. Ví dụ, khi tác dụng nitrit natri với $[Co(en)_2CO_3]X$ (X – halogen) đã tạo ra các muối với cấu tạo *cis*, tức là:



Việc chứng minh tính di truyền của cấu tạo có thể thực hiện được, nếu như cân bằng và cân bằng đồng phân hóa của phức chất bị kìm hãm, tức là cầu phối trí nội tồn tại như là sự tạo thành ổn định trong những khoảng thời gian dài. Phương pháp chứng minh di truyền cấu tạo là phương pháp tổng quát đối với hóa học phức chất và hóa học hữu cơ. Trong hóa học phức chất có thể áp dụng phương pháp đó đối với các phức trơ, nếu như phản ứng thế không kèm theo việc tái sắp xếp nội phân tử.

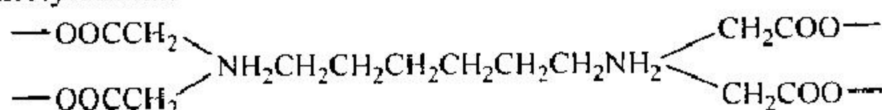
* Để các nguyên tử cho chiếm được các vị trí trans (3 và 5, xem hình IV.2, b) cần phải có một mạch với nhiều khâu nối, vì phải tránh phối tử ở vị trí 1 hoặc ở một vị trí tương đương với vị trí đó. Người ta giả định rằng, trong các đồng phân cực tím của các phức Cu^{2+} với các bis-α-amino axit HOOC-CRR'-NH-$(CH_2)_n$-NH-CRR'-COOH khi n ≥ 5 (khi trong vòng có tám hoặc nhiều hơn tám mắt xích) quan sát thấy sự phối trí trans của các nhóm amino của phối tử. Tuy nhiên, giả định đó không được xác nhận bằng sự phân tích cấu trúc bằng tia X.

Mối quan hệ di truyền giữa các sản phẩm ban đầu và sản phẩm cuối cùng của phản ứng được thực hiện thông qua phức hoạt động, đó có thể là phần tử ban đầu đã mất phối tử A – A hoặc kết hợp hai phối tử. Trong cả hai trường hợp số phối trí bị thay đổi, mà điều đó có nghĩa là thay đổi toàn bộ hình dạng phối trí. Khi thay đổi số phối trí thì các mối quan hệ di truyền bị vi phạm:



và xuất hiện khả năng tạo thành đồng phân *trans*.

Sự tạo thành vòng bằng phối tử nhiều răng sẽ gặp trở ngại, nếu số lượng các nguyên tử cho trong vòng lớn hơn 6-7, còn khi tiếp tục tăng số lượng các mắt xích phân chia sự ghép nhóm chức năng, thì sự hướng tới polyme hóa mới bắt đầu thể hiện. Thực tế, hexametylendiamintetraacetat

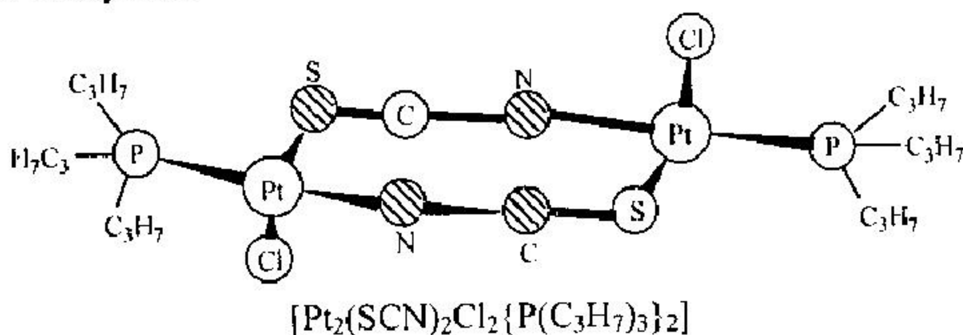


khác với EDTA ở chỗ, nó có khả năng tạo phức hai nhân.

III. CÁC HỢP CHẤT PHỨC NHIỀU NHÂN

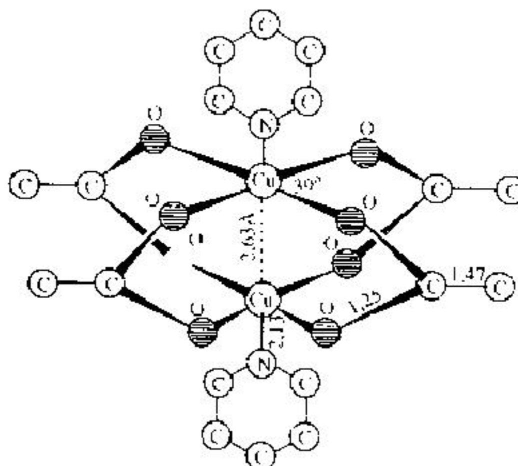
Những phức với các phối tử cầu nối, những phức với liên kết trực tiếp kim loại – kim loại và những phức, mà trong đó phối tử polyme liên kết một số lớn các ion kim loại, đều thuộc các phần tử phức nhiều nhân có chứa một vài ion kim loại.

Các phức với phối tử cầu nối. Một là một phối tử có hai nhóm chức (hoặc hai bộ nhóm chức) đóng vai trò chất cho đối với hai ion kim loại khác nhau. Thêm vào đó phối tử hai răng là những phối tử như thiocyanua



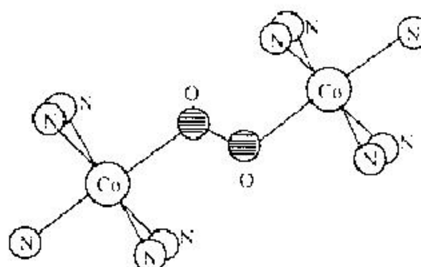
$[Pt_2(SCN)_2Cl_2\{P(C_3H_7)_3\}_2]$

acetat



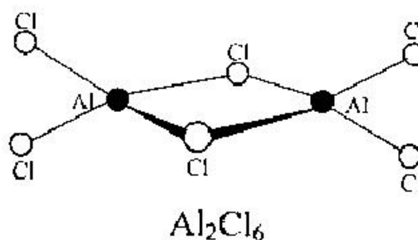
$Cu(CH_3COO)_2 \cdot py$

nhóm peroxo



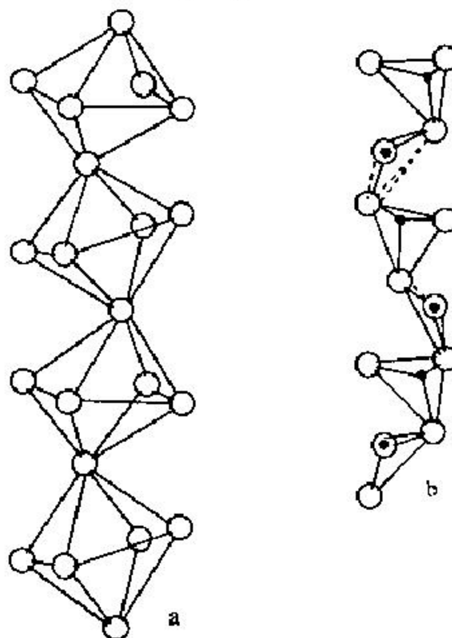
$[(NH_3)_5Co\text{-}O_2\text{-}Co(NH_3)_5]^{5+}$

v.v... Khi tạo chelat thì chúng không thể là những phối tử hai răng. Hai là, những phối tử có một vài cặp điện tử cho trên một nguyên tử cho, ví dụ, các anion halogenua, OH^-, v.v..., có thể sử dụng các điện tử đó để tạo các liên kết với hai ion kim loại khác nhau. Thực tế, đã có nhiều hợp chất, trong đó các phối tử kiểu như thế đóng vai trò của cầu nối. Đó là các halogenua dime của nhôm Al_2Cl_6, Al_2Br_6, Al_2I_6; của vàng Au_2Cl_6; của sắt Fe_2Cl_6; của gali Ga_2Cl_6, Ga_2Br_6; của indi In_2Cl_6, In_2Br_6, In_2I_6, v.v... và các đồng đẳng của chúng, ví dụ $[AlCl_2CH_3]_2$. Cấu trúc của các hợp chất thuộc gia đình này – tứ diện biến dạng bằng gắn liền các cạnh:



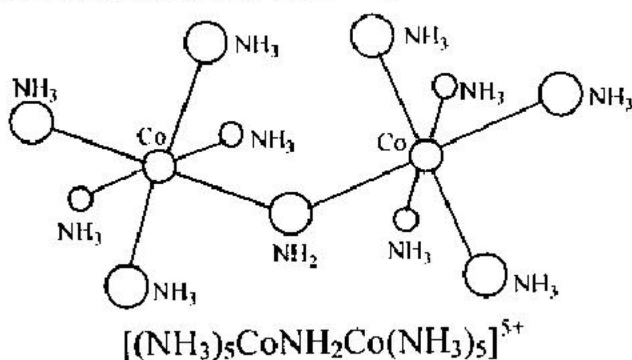
Al_2Cl_6

Những hợp chất đó dễ bị thủy phân trong không khí ẩm, khi hòa tan trong dung môi không phân cực chúng chuyển vào dung dịch dưới dạng dime, bay hơi, trong hơi chúng tồn tại dưới dạng dime. Chúng được sử dụng rộng rãi trong tổng hợp hữu cơ dưới dạng chất xúc tác.

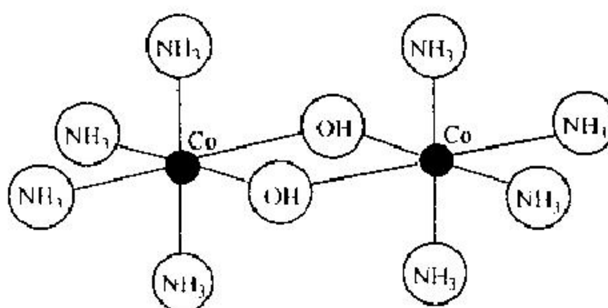


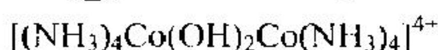
Hình 4.3. Cấu trúc của các anion polyme
(a) $[AlF_5]_n^{2n-}$ và (b) $[AsS_2]_n^{n-}$

Các halogenua và chalcogenua đều giữ vai trò phối tử cầu nối trong các ion mắt xích: $[AlF_5^{2-}]_n$ trong Tl_2AlF_5, $[AsS_2^-]_n$ trong $TlAsS_2$, $[ZrF_6^{2-}]_n$ trong K_2ZrF_6 và $[AuI]_n$ trong AuI (hình 4.3). Các nhóm cầu nối OH^-, NH_2^-, O^{2-}, v.v... là đặc trưng đối với những phức nhiều nhân, được tạo nên khi solvat hóa các phức một nhân:

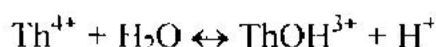


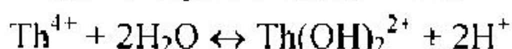
$[(NH_3)_5CoNH_2Co(NH_3)_5]^{5+}$



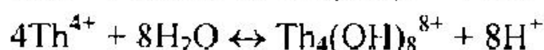

$[(NH_3)_4Co(OH)_2Co(NH_3)_4]^{4+}$

và đối với các hợp chất isopoly và heteropoly, cũng như đối với những ion như pirosulfat, pirophosphat, hexavanadat, bicromat, v.v... Sự thủy phân phần lớn các cation trong dung dịch nước dẫn đến sự tạo thành các sản phẩm nhiều nhân. Đặc biệt đối với thori, sơ đồ cân bằng thủy phân được mô tả như sau:


$$Th^{4+} + H_2O \leftrightarrow ThOH^{3+} + H^+$$

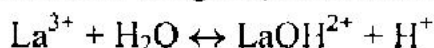

$$Th^{4+} + 2H_2O \leftrightarrow Th(OH)_2^{2+} + 2H^+$$


$$2Th^{4+} + 2H_2O \leftrightarrow Th_2(OH)_2^{6+} + 2H^+$$


$$4Th^{4+} + 8H_2O \leftrightarrow Th_4(OH)_8^{8+} + 8H^+$$


$$6Th^{4+} + 15H_2O \leftrightarrow Th_6(OH)_{15}^{9+} + 15H^+$$

Sự thủy phân nhiều nhân cũng được mô tả đối với lantan:


$$La^{3+} + H_2O \leftrightarrow LaOH^{2+} + H^+$$

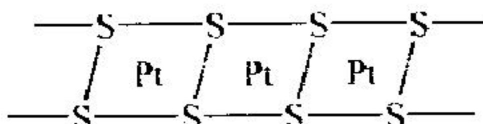

$$2La^{3+} + H_2O \leftrightarrow La_2OH^{5+} + H^+$$


$$5La^{3+} + 9H_2O \leftrightarrow La_5(OH)_9^{6+} + H^+$$

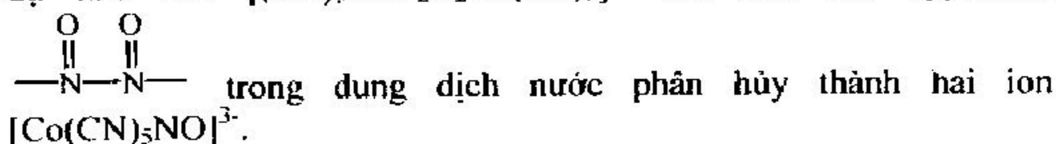
Chỉ có trong trường hợp, nếu nguyên tử cho phải liên kết với từng ion kim loại của liên kết σ cho-nhận hai tâm, thì nó cần một vài cặp điện tử cho. Còn nếu nguyên tử đó có khả năng tạo các liên kết nhiều tâm đồng thời với một số ion kim loại, thì nó chỉ cần một cặp điện tử cho là đủ. Chẳng hạn, trong hợp chất $[(C_2H_5)_4N][HCr_2(CO)_{10}]$ anion thẳng hàng $[(CO)_5Cr{-}H{-}Cr(CO)_5]^-$ gồm hai mảnh $Cr(CO)_5$ liên kết với nhau qua ion hydrua $:H^-$, thêm vào đó liên kết ba tâm Cr–H–Cr được tạo thành.

Có lẽ các liên kết ba tâm được tạo thành là do các nguyên tử cầu nối có một vài cặp điện tử cho, ví dụ như các nguyên tử clor trong dime M_2Cl_6. Cấu trúc của các dime này trùng khớp với cấu trúc của diboran B_2H_6, trong đó các nguyên tử H hiển nhiên là các nguyên tử cho đối với cả hai nguyên tử bor. Cả diboran và các dime M_2Cl_6 đều

được ổn định bởi hai liên kết ba tâm B–H–B và M–Cl–M tương ứng. Các ion mắt xích kiểu $[AsS_2^-]_n$ (hình 4.3. b) được tạo thành khi kết tinh muối, nếu khi đó đạt được sự có lợi về năng lượng của mạng tinh thể như một khối thống nhất. Chẳng hạn, khi tác dụng K_2S_2 với platin và lưu huỳnh ở 950°C trong dòng nitơ khô người ta thu được hợp chất K_2PtS_2 có chứa ion mắt xích:



Khi hòa tan muối thì ion này phân hủy thành các dime. Sự tồn tại của các cấu trúc dime có nguyên nhân hoặc ở sự có lợi về năng lượng của những cấu hình đó, hoặc ở tốc độ phân rã thấp của chúng. Cấu trúc dime có khuynh hướng được bảo toàn trong dung dịch, đôi khi thậm chí trong hơi của vật chất. Tuy nhiên cũng có những ngoại lệ, ví dụ như ion $[(CN)_5CoN_2O_2Co(CN)_5]^{6-}$ với cầu nối hyponitrit

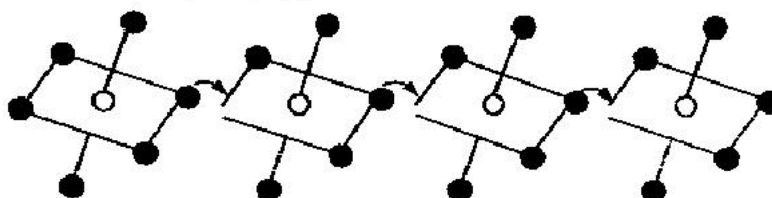


trong dung dịch nước phân hủy thành hai ion $[Co(CN)_5NO]^{3-}$.

Sự tồn tại của các hợp chất nhiều nhân, đặc biệt là các ion mắt xích, làm cho không thể xác định được số phối trí của ion trung tâm theo công thức thực nghiệm của phân tử. Ví dụ, ion nhiều nhân $[AlF_5^{2-}]_n$ (hình 4.3,a) được xây dựng từ các khối bát diện $[AlF_6]$ gắn liền với nhau bằng các đỉnh, tức là Al có số phối trí 6, chứ không phải 5. Khi hợp nhất các đa diện phối trí thì tỉ lệ kim loại: phối tử trong công thức thực nghiệm của hợp chất nhỏ hơn số phối trí. Điều đó là do phép tính tỉ lượng của số hạng tổng quát của mạch (hình 4.4) gây nên.

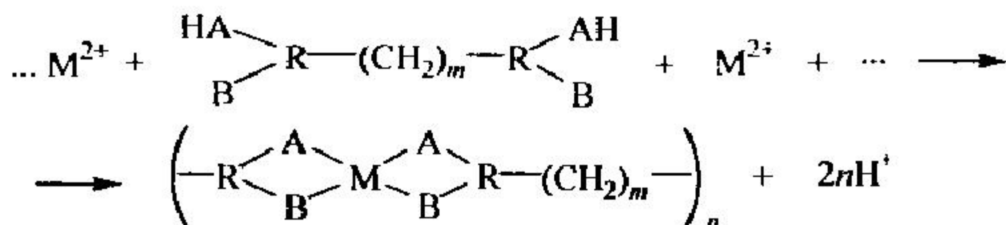
Mặt khác, có thể nhận được công thức của hợp chất, chứa các khối đa diện phối trí được gắn liền nhau thành các mạch vô tận, các mạng hoặc các cấu hình không gian khác, bằng con đường đại số học. Để làm việc đó, mỗi một phối tử thứ i (i = 1,2,..., N) trong khối đa diện được gán cho một bậc kết dính q_i, ngược với lượng các ion trung tâm, mà phối tử nghiên cứu phải liên kết. Nếu ghi lại công thức tỉ lượng của phức chất dưới dạng $(ML_x)_n$, thì $x = \sum_{i=1}^{N} q_i$. Thực tế, trong cấu trúc của NaCl thì mỗi ion Cl^- liên kết với sáu ion natri bao quanh nó; tất cả các $q_i = 1/6$. Mỗi ion natri được bao bọc bởi sáu ion clorua, $x = 6 \times 1/6 = 1$, tức là công thức muối là NaCl. Trong các ví dụ trên

hình 4.3 và 4.4 thì q_1, q_2, q_4 và q_6 đều bằng 1, q_3 và q_5 bằng 1/2, công thức của ion là $[AlF_5^{2-}]_n$.



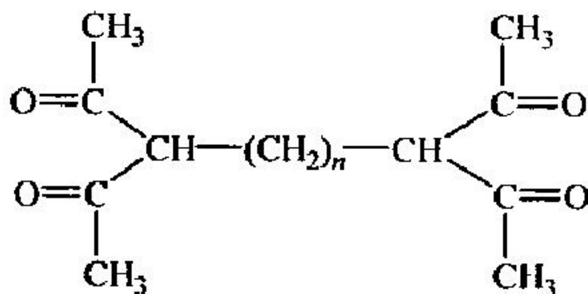
Hình 4.4. Sự tạo thành ion $[ML_5]_n$ khi gắn liền các khối bát diện bằng các đỉnh

Ở một khoảng cách đủ xa đối với nhau của các nhóm chức, thì phối tử monome tạo liên kết với hai ion kim loại. Kết quả là polyme được tạo thành theo sơ đồ:

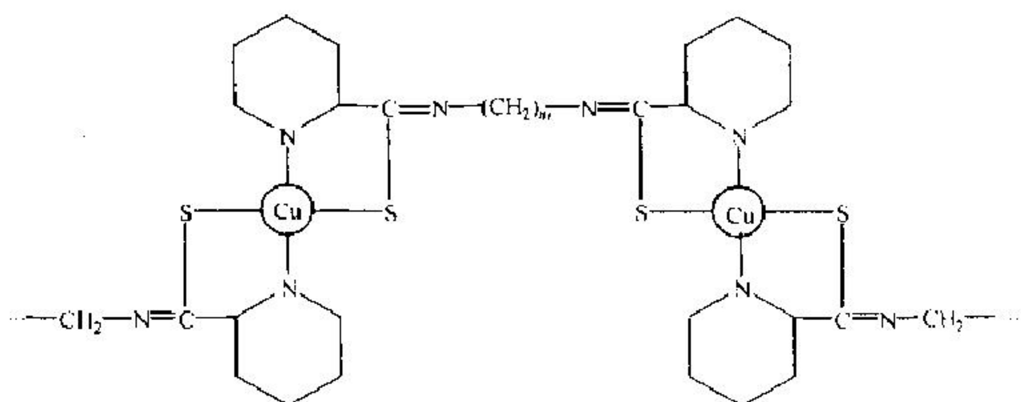


Tương tự như polyme hóa và đa ngưng tụ, các phản ứng này được gọi là phản ứng đa phối trí. Sản phẩm của chúng có thể nhận được trong những điều kiện đặc biệt, cũng như trong điều kiện kết tinh từ các dung dịch khi trộn các thuốc thử với nhau.

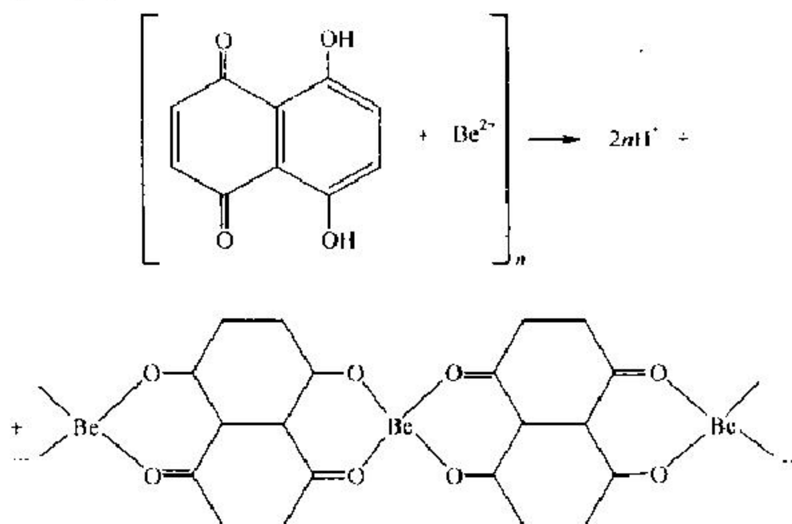
Ví dụ, khi đun sôi tetraketon



với acetylacetonat berili ở 200°C thu được phức polyme, sản phẩm acetylaceton được chưng cất. Khi trộn dung dịch của bis-α-thiopicolinamid trong dimetylformamid với dung dịch metanol của acetat đồng nhận được tủa polyme với phân tử lượng gần 15.000:



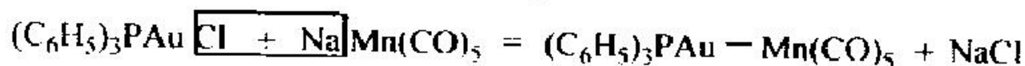
Các phức màu và không tan của các kim loại với các hợp chất polyoxi (vecni) có lẽ là những polyme chứa ion kim loại trong mạch chính; những hợp chất loại này còn ít được nghiên cứu. Để làm ví dụ, ta dẫn ra công thức phỏng đoán của vecni của Bi^{2+} với oxinaptoquinon:



Liên kết kim loại – kim loại. Với quan điểm các mô hình tĩnh điện sự tạo phức không cần đến các liên kết giữa các phần tử cùng loại. Vì vậy liên kết kim loại – kim loại có được chỉ trong trường hợp, nếu kim loại có khả năng nổi bật đối với việc tạo thành các liên kết đồng hóa trị. Về nguyên tắc, đó là các kim loại chuyển tiếp với lượng lớn các điện tử *d*, cũng như các kim loại với vỏ điện tử kiểu 18 + *n* (Sb, Pb, v.v...).

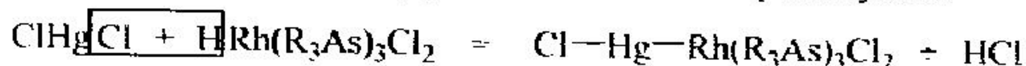
Liên kết kim loại – kim loại có thể là liên kết duy nhất giữa các ion trung tâm của phức chất, và tồn tại cùng với các liên kết cầu nối kiểu M–L–M. Liên kết trực tiếp M – M được thực hiện trong nhiều

hợp chất cacbonyl nhiều nhân (hình 4.5) kiểu Hg_2Cl_2 v.v... Đã có các phương pháp tổng hợp các hợp chất với liên kết như thế: loại trừ các phối tử liên kết σ bằng anion cacbonyl:



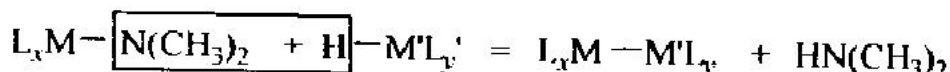
$$(C_6H_5)_3PAu\boxed{Cl\ +\ Na}Mn(CO)_5 = (C_6H_5)_3PAu - Mn(CO)_5 + NaCl$$

loại trừ HCl trong phản ứng giữa các clorua và các phức hydrua:



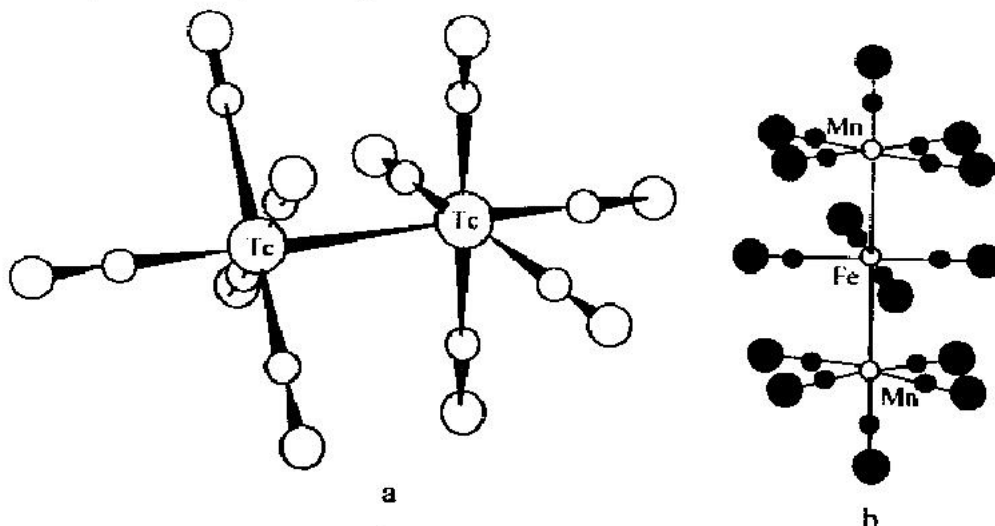
$$ClHg\boxed{Cl\ +\ H}Rh(R_3As)_3Cl_2 = Cl-Hg-Rh(R_3As)_3Cl_2 + HCl$$

loại trừ các amin trong phản ứng giữa các hợp chất amid và hydrua kim loại:



$$L_xM-\boxed{N(CH_3)_2\ +\ H}-M'L_{y}' = L_xM-M'L_{y'} + HN(CH_3)_2$$

và hàng loạt các phản ứng khác.

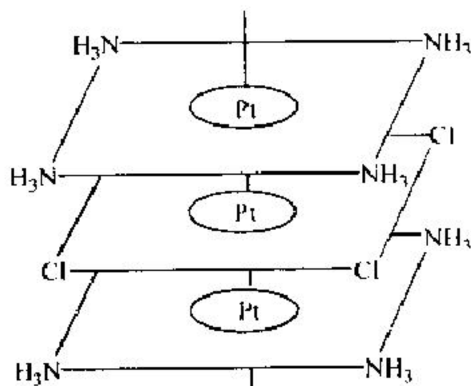


Hình 4.5. Cấu trúc của cacbonyl đa nhân:
a- decacacbonyl của ditechneti $Tc_2(CO)_{10}$; b- cacbonyl hỗn hợp $Mn_2Fe(CO)_{14}$

Các hợp chất của kim loại chuyển tiếp, có chứa liên kết kim loại – kim loại, là những hợp chất thấp spin, còn với trường hợp số chẵn điện tử trong hệ thống là các hợp chất nghịch từ. Theo các tính chất phổ học, chúng khác rất nhiều so với các hợp chất tương tự, những hợp chất không có liên kết như thế. Ví dụ, khi trộn dung dịch không màu của $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ với dung dịch màu hồng của $K_2[PtCl_4]$ thu được tủa xanh lá cây của muối Magnus $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$. Sự khác nhau nhiều trong màu của muối này so với màu của các ion tạo nên nó, và so với màu của các đồng đẳng của nó: $[Pt(C_2H_5NH_2)_4][PtCl_4]$, $[Pt(NH_3)_4][Pt(SCN)_4]$ và của đồng phân của chính nó (tất cả các muối

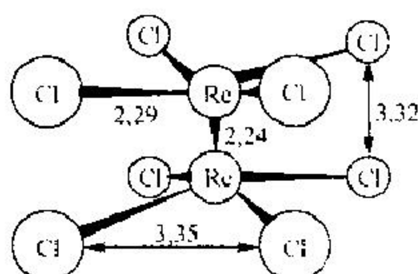
đó đều có màu hồng) cho thấy có sự tồn tại của tương tác mạnh giữa các ion trong muối.

Muối Magnus là nghịch từ. Các cation vuông phẳng $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ và các anion $[PtCl_4]^{2-}$ được bao gói xen kẽ nhau, cái này dưới cái kia (hình 4.6). Khoảng cách giữa các nguyên tử platin là 3.31A. Tất cả điều đó, cùng với độ hòa tan thấp của muối Magnus, tức là với năng lượng mạng tinh thể lớn của nó, đều cho thấy sự tồn tại của liên kết Pt–Pt .



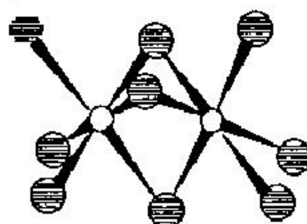
Hình 4.6. Cấu trúc của muối Magnus

Độ dài và độ bội của liên kết kim loại – kim loại bị thay đổi mạnh khi chuyển từ hợp chất này sang hợp chất khác. Khi khử ReO_4^- ở 90°C trong dung dịch HCl với sự giúp đỡ của H_3PO_2 người ta nhận được muối của ion $[Re_2Cl_8]^{2-}$. Bằng các phương pháp phân tích cấu trúc tia X người ta đã xác định được cấu tạo của ion đó với khoảng cách Re–Re 2,24Å, trong khi đó khoảng cách đó trong Re kim loại là 2,74 – 2,76Å. Trong anion này, giữa các nguyên tử reni có rất nhiều khả năng tồn tại liên kết bốn. Cụ thể là nếu cho rằng, trục z hướng dọc theo đường thẳng Re–Re, thì các quĩ hàm p_x, p_y, $d_{x^2-y^2}$ và quĩ hàm lai $d_{z^2}s$ được sử dụng cho các liên kết với các ion clorua, thêm vào đó mức độ sử dụng quĩ hàm d_{z^2} trong lai hóa này là nhỏ: các nguyên tử Cl tạo thành chung quanh các nguyên tử Re các hình vuông hầu như phẳng. Khi đó việc xen phủ của các quĩ hàm p_z và d_{z^2} của các nguyên tử Re cho hai MO σ, trong đó có một MO không liên kết; từ d_{xz} và d_{yz} tạo ra hai liên kết π, từ các quĩ hàm d_{xy} cho một liên kết δ. Trong cacbonyl $Re_2(CO)_{10}$ các quĩ hàm của reni phần nhiều được sử dụng cho các liên kết với phối tử, liên kết Re–Re gần với liên kết đơn, độ dài của nó 3,02Å.



Về nguyên tắc, sự tương tác giữa các ion kim loại có thể dẫn đến sự xuất hiện chỉ những MO không liên kết hoặc phản liên kết. Khi đó, phân tử với những liên kết cầu nối giữa những ion kim loại đó sẽ bền vững. Sự tương tác như thế có thể dẫn đến sự ghép cặp spin, nhưng gần như không có đóng góp hoặc có đóng góp âm vào năng lượng liên kết, nên người ta tránh gọi tên bằng liên kết. Vì vậy khi có sự tồn tại của các phối tử cầu nối trong hợp chất, thì câu hỏi về liên kết kim loại – kim loại trở nên vô cùng phức tạp. Chẳng hạn như người ta biết rõ về sự tồn tại cua tương tác giữa các nguyên tử Cu trong cấu trúc của $Cu(CH_3COO)_2 \cdot py$. Trong hợp chất này, các nguyên tử Cu cách nhau 2,63 Å, chỉ lớn hơn khoảng cách đó trong kim loại có 0,1 Å, nhưng liên kết Cu–Cu không được tạo thành.

Tiêu chuẩn của liên kết M–M khi có mặt các phối tử cầu nối là sự ghép cặp spin ở các nguyên tử kim loại chuyển tiếp và sự giảm khoảng cách M–M đến những giá trị nhỏ hơn bán kính cộng hóa trị của kim loại. Hãy so sánh hai anion: $W_2Cl_9^{3-}$ và $Cr_2Cl_9^{3-}$. Cả hai anion đều có cấu trúc giống nhau (hình 4.7). Song với bán kính cộng hóa trị của các nguyên tử W 1,40 Å và Cr 1,25 Å thì khoảng cách W–W = 2,41 Å, còn Cr–Cr = 3,12 Å, thêm vào đó anion volfram nghịch từ. Như vậy, trong $W_2Cl_9^{3-}$ bên cạnh ba liên kết cầu nối M–Cl-M còn có liên kết trực tiếp M–M.

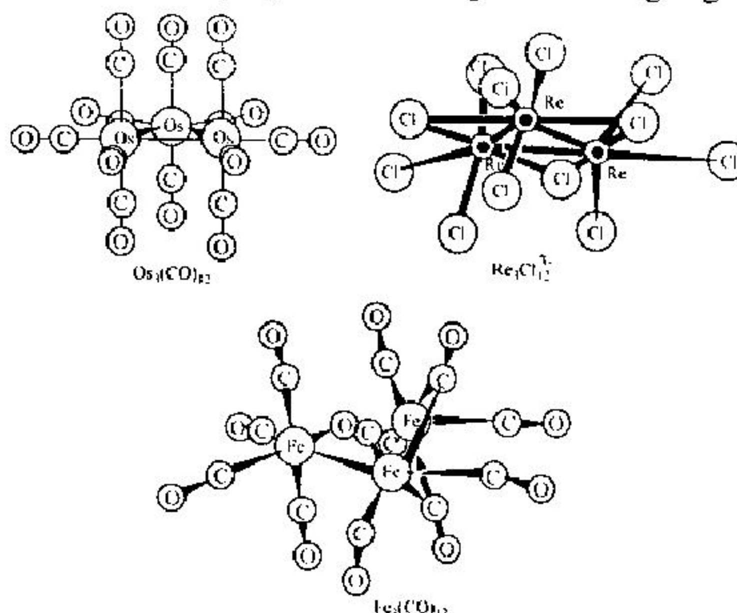


Hình 4.7. Cấu trúc của các anion phức $W_2Cl_9^{3-}$ và $Cr_2Cl_9^{3-}$

$Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, $Cr(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$và $Rh(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ có cấu trúc tương tự như cấu trúc của monopyridincuproacetat. Liên kết kim loại – kim loại có trong các acetat crom (II) và Rh (II). Chẳng

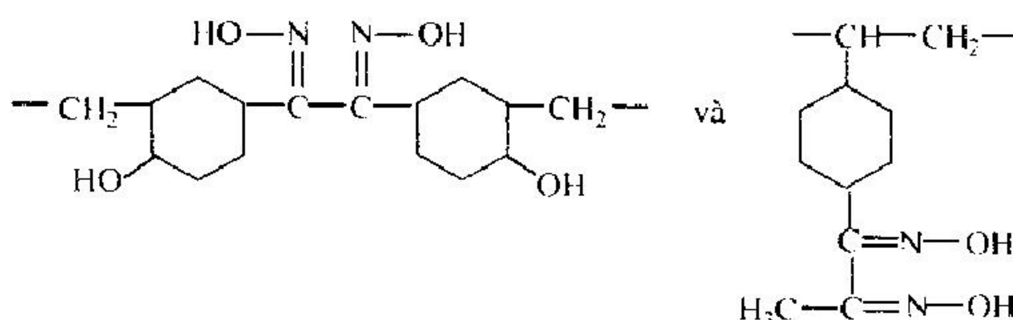
hạn acetat crom (II) màu đỏ khác với màu xanh của các dung dịch Cr^{2+}, còn khoảng cách Cr–Cr trong đó là 2,385 Å.

Một số nhóm với liên kết kim loại – kim loại (có hoặc không có các liên kết cầu nối bổ sung) rất bền và đặc trưng cho cả một dãy hợp chất. Chẳng hạn, $ReCl_3$ bao gồm các phân tử Re_3Cl_9 được bảo toàn cả trong phaz hơi. Hầu hết trong tất cả các chất, điều chế từ $ReCl_3$, đều bảo toàn nhóm nguyên tử Re_3. Những nhóm như thế có tên gọi là cluster. Một số cluster đặc trưng dẫn ra trên hình 4.8. Nhóm các phức đa nhân bao gồm các polyme có chứa các ion kim loại. Mạch chính của polyme được xây dựng theo kiểu các polyme hữu cơ thông thường hoặc các chất đa ngưng tụ và trên mạch đó có gắn các nhóm chức có khả năng tạo phức với các ion kim loại, hoặc là kim loại được gắn trực tiếp với mạch chính của polyme và tham gia vào đa ngưng tụ.



Hình 4.8. Cấu trúc của các phức $Os_3(CO)_{12}$; $Re_3Cl_{12}^{3-}$; $Fe_3(CO)_{12}$

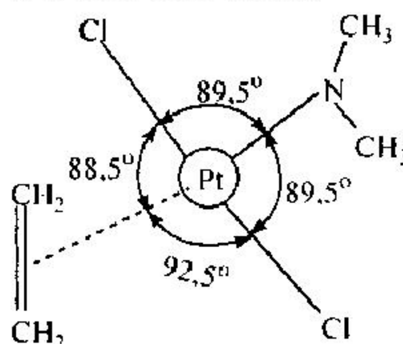
Phối tử polyme – thứ nhất, đó là các chất đa điện li và các polyme hòa tan khác: rượu polyvinyl, axit polyacrylic, các chất protein, v.v... Thứ hai, đó là các nhựa ionit. Ví dụ, có thể tổng hợp nhựa *orto*-nitrophenol-formaldehyd, tương tự như nhựa phenol-formaldehyd. Khi bị khử nó cho ra nhựa orto-aminophenolo-formaldehyd, loại nhựa có thể tách chọn lọc các ion Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+} từ dung dịch. Nhựa amino có thể diazo hóa và kết hợp với axit salysilic, với 8-oxiquinolin, v.v... Nhiều loại nhựa, tổng hợp trên cơ sở baz Schiff, có thể ưu tiên tách các ion kim loại chuyển tiếp từ dung dịch. Người ta đưa gốc EDTA, thậm chí nhóm anti-glioxim:



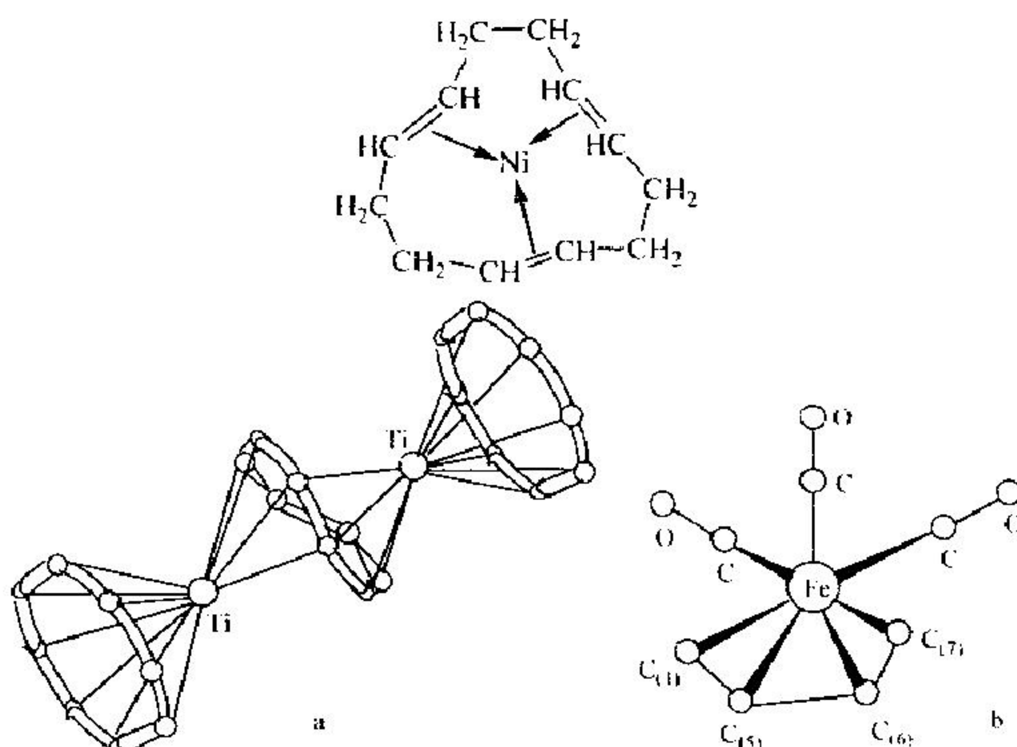
IV. PHỨC CHẤT VỚI CÁC LIÊN KẾT π LÀM CHẤT CHO

Olefin làm phối tử. Người ta đã biết các hợp chất bền của platin và một số kim loại khác với olefin. Phương pháp để điều chế các hợp chất platin gồm việc xử lí clorua và bromua khan của platin (IV) với các hợp chất hữu cơ không no trong dung môi không có nước. Ion $PdCl_4^{2-}$ phản ứng với etylen trong dung dịch nước: hằng số cân bằng ở 25°C và lực ion 2,0 là $K = [Pd(\pi\text{-}C_2H_4)Cl_3^-][Cl^-]/[PdCl_4^-][C_2H_4] = 17,4$.

Vị trí của nguyên tử cho trong khối đa diện phối trí của các phức olefin đặt tại tâm của liên kết đôi của olefin, phân bố đối xứng đối với kim loại. Chẳng hạn, etylendimetylamin-*trans*-dicloroplatin (II) có cấu trúc là khối hình vuông hơi biến dạng, trong các góc của nó có các nguyên tử Cl, N và trọng tâm của nối đôi, còn bản thân nối đôi thì vuông góc với mặt phẳng khối hình vuông:

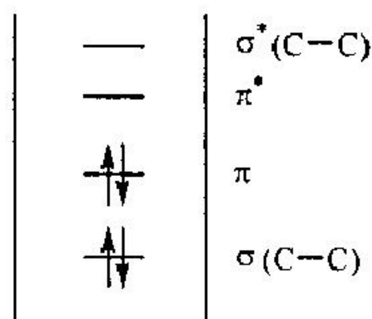


Cấu trúc phức olefin của các kim loại khác cũng tương tự. Các olefin vòng (ví dụ, cyclooctatetraen) có thể chiếm vài chỗ phối trí chung quanh chỉ một ion kim loại (hình 4.9, a); butadien hoặc là xử sự giống như trên hình 4.9, b, hoặc là chiếm hai chỗ phối trí của hai nguyên tử kim loại trung tâm, mỗi kim loại một chỗ phối trí. Phân tử không phẳng 1,5,9-cyclododecatrien xử sự như một phối tử ba răng, hoàn toàn bao bọc nguyên tử kim loại:



Hình 4.9. Cấu tạo của tris-(cyclooctatetraen)-dititan (a) và của butadientricacbonyl-sắt (b)

Liên kết phối trí trong các hợp chất kim loại-olefin là loại liên kết *cho – nhận*, thêm vào đó liên kết π giữa các nguyên tử cacbon đóng vai trò chất cho. Như vậy, hai điện tử π tạo liên kết trong không gian giữa ba nguyên tử; đó là một trong những ví dụ của liên kết *nhiều tâm* (trong trường hợp này là ba tâm). Ta xét sự tạo thành liên kết giữa Pt^{2+} và etylen trong phức $[Pt(C_2H_4)(CH_3NHCH_3)Cl_2]$. Sơ đồ MO của etylen có dạng:

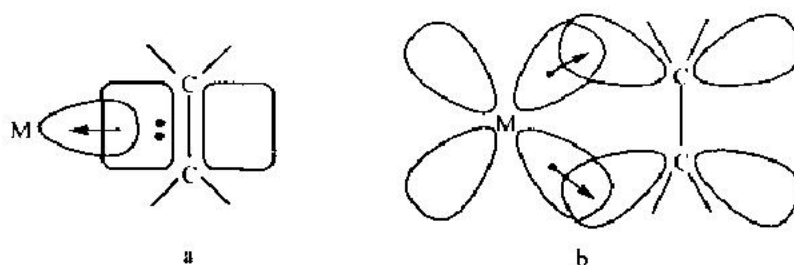


Có thể hình dung cấu trúc điện tử của ion $Pt^{2+}(d^8)$, sau khi ghép cặp bắt buộc các điện tử *d*, như sau:



Liên kết cho-nhận σ giữa ion Pt^{2+} và phân tử C_2H_4 được tạo thành nhờ các điện tử của quĩ hàm π liên kết của C_2H_4 và nhờ quĩ hàm lai dsp^2 còn trống của platin; liên kết π cho giữa Pt^{2+} và C_2H_4 được thực hiện nhờ quĩ hàm π phản liên kết còn trống của etylen và nhờ hai điện tử *d* của platin. Sự xen phủ của các đám mây điện tử khi tạo thành các liên kết σ và π trong phức olefin của platin, được dẫn trên hình 4.10. Các phức π olefin được tạo thành nhờ các nguyên tử kim loại có nhiều hơn năm điện tử *d*.

Nhóm peroxo O_2^{2-} trong $CrO_5 \cdot py$*, trong ion $Cr_3O_8^{3-}$, trong ion $[(NH_3)_5Co–O_2–Co(NH_3)_5]^{5+}$ (xem trang 51). Nhóm nitrozo cũng phối trí như vậy trong nitrozo-dimetyldithiocacbamat Co^{3+}, thêm vào đó, đây là ví dụ duy nhất của sự phân bố không đối xứng của nhóm phối trí đối với liên kết.



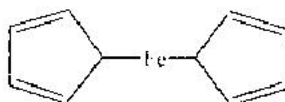
Hình 4.10. Sự tạo thành liên kết σ ($\pi_{C_2H_4}; dsp^2_{Pt}$) (a)

và sự tạo thành liên kết π ($d_{Pt}; \pi^*_{C_2H_4}$) (b)

Các hợp chất bánh kẹp (sandwich). Khái niệm về liên kết nhiều tâm cho phép giải thích cấu tạo của các hợp chất bánh kẹp với ví dụ là ferrocen. Ferrocen là hợp chất tinh thể $(C_5H_5)_2Fe$, ở đây $C_5H_5^-$ là anion cyclopentadien  . Ferrocen (điểm chảy 249°C) có màu cam, bền trong không khí, không bị phân hủy khi nung đến 470°C, chưng cất được bằng lôi cuốn hơi nước, chịu được sự đun nóng với HCl đậm đặc hoặc với kiềm. Những tính chất này cho thấy, ferrocen không phải là dẫn xuất diaryl của sắt với các liên kết σ Fe–C:

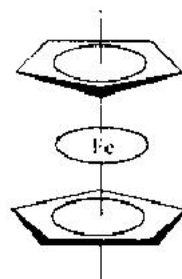
---

* Peroxid crom CrO_5 thuộc nhóm các axit pecromic xanh, mà sự tạo thành của chúng được sử dụng để phát hiện crom.

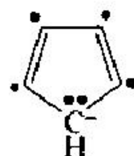


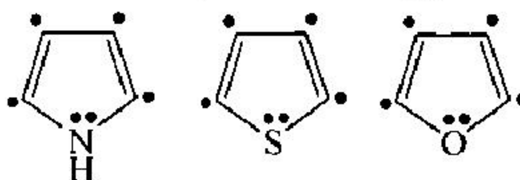
Liên kết Fe–C trong các dẫn xuất alkyl và aryl cực kì không bền và dễ bị phân huy.

Các nghiên cứu cấu trúc bằng tia X cho thấy, cấu hình trung bình theo thời gian của ferrocen ở trạng thái tinh thể là phản lăng trụ ngũ giác (hình 4.11). Không thể chỉ ra được, nguyên tử sắt chính xác liên kết với nguyên tử cacbon nào trong vòng cyclopentadienyl, bởi vì các vòng chiếm vị trí đối xứng đối với nguyên tử sắt.

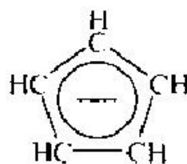


Hình 4.11. Cấu tạo của phân tử ferrocen

Anion cyclopentadienua  có đặc điểm nổi bật là hệ thống với sáu điện tử π, tương tự như bộ sáu thơm của benzen, chính xác hơn, của các đồng đẳng dị vòng của benzen: pyrrol, thiofen và furan:



Trong những hệ thống như thế xảy ra sự bất định vị của các điện tử π, và có thể xem hệ thống của chúng như một thể thống nhất. Điện tích âm của ion cyclopentadienua cũng bất định vị đến mức các điện tích hiệu dụng của tất cả năm nguyên tử cacbon trở nên như nhau, còn tâm trọng lực của điện tích trở thành tâm của vòng



Liên kết giữa các nguyên tử sắt và cyclopentadienua trong ferrocen là liên kết không ion. Thứ nhất, ion Fe^{2+} có sáu điện tử *d*, mà theo nguyên tắc Hund, nó phải có bốn điện tử không ghép cặp, tổng spin là 2,0 và momen từ lớn. Nhưng trong thực tế ferrocen nghịch từ. Thứ hai, độ bền lớn của ferrocen trong các phản ứng hóa học làm cho nó khác rõ rệt với các hợp chất ion chứa các anion hydrocacbon rất dễ bị thủy phân, ví dụ như cyclopentadienua kali.

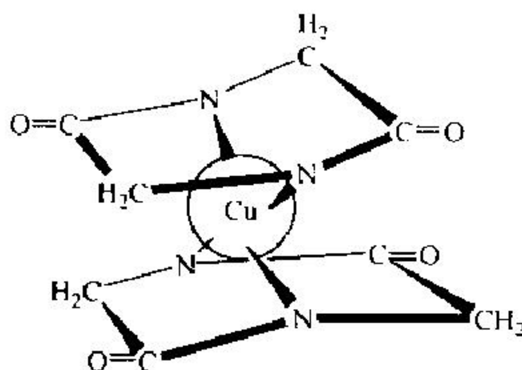
Các hệ thơm của các điện tử π trong ferrocen là các chất cho, sau khi sử dụng hai quĩ hàm 3*d*, một quĩ hàm 4*s* và ba quĩ hàm 4*p* của Fe^{2+}, được lai tạo theo sơ đồ d^2sp^3, làm các quĩ hàm nhận. Có sáu liên kết nhiều nhân được tạo nên. Hơn nữa sáu điện tử *d* của Fe^{2+} bị buộc phải ghép cặp với nhau (nghịch từ) và đến lượt mình chúng tham gia vào các liên kết cho với vòng. Điều này, nói chung, tạo điều kiện cho điện tích dương hiệu dụng không lớn ở lại trên nguyên tử sắt, còn phân tử thì được ổn định bổ sung.

Với sự giúp đỡ của phương pháp MO đã phát triển các lí thuyết định lượng về liên kết trong ferrocen.

Anion cyclopentadienua và các phối tử được xem xét khác có tính lưỡng răng và có thể phối trí theo ba cách. Sự kết hợp phối tử với việc sử dụng các quĩ hàm π của nó làm quĩ hàm cho được gọi là sự phối trí π. Ngoài ra còn có thể có sự phối trí thông qua một trong các nguyên tử cacbon với liên kết σ, tức là phối trí σ, còn nếu như phối tử là anion, thì nó có thể phối trí với sự giúp đỡ của các lực tĩnh điện. Người ta chỉ rõ phương pháp phối trí trong việc xây dựng tên gọi của phức chất: chẳng hạn, người ta gọi tên ferrocen là *bis*-(σ-cyclopentadienyl)-sắt. Liên kết σ cộng hóa trị được thực hiện trong *bis*-(σ-cyclopentadienyl)-thiếc và trong các hợp chất tương tự của chì, bismuth, indi, thủy ngân – nói chung là ở những ion với vỏ điện tử d^{10} hoặc $d^{10}s^2$. Các hợp chất ion, được tạo nên bằng các kim loại kiềm, Mg^{2+}, Mn^{2+}, được gọi là cyclopentadienua.

Cấu tạo bánh kẹp của phân tử không nhất thiết phải chỉ ra sự tồn tại của các phối tử liên kết π trong phân tử. Nếu phối tử liên kết tĩnh điện, còn điện tích âm trên phối tử bất định vị, khi không có các cản trở hình học thì điểm tương ứng với tâm trọng lực của điện tích âm

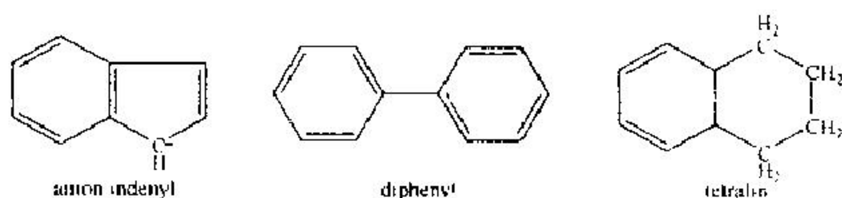
cần phải ở gần cation nhất. Ở các anion thơm kiểu cyclopentadienua thì điểm đó ở gần với tâm của vòng, vì vậy trong cyclopentadienua ion có thể thực hiện các cấu hình gần với cấu hình bánh kẹp. Ta cũng sẽ nhận được những cấu hình như thế, nếu phối tử vòng có hai nguyên tử cho phân bố đối xứng với nhau, tạo nên các liên kết σ. Chẳng hạn, diketopiperazin, $H_2C—NH—C{=}O$ / $O{=}C—NH—CH_2$ tương tác với tủa tươi $Cu(OH)_2$ trong dung dịch nước với sự có mặt của KOH, tạo ra $K_2[CuL_2]$ – tinh thể hình lăng trụ màu tím. Anion của muối này có cấu tạo bánh kẹp:

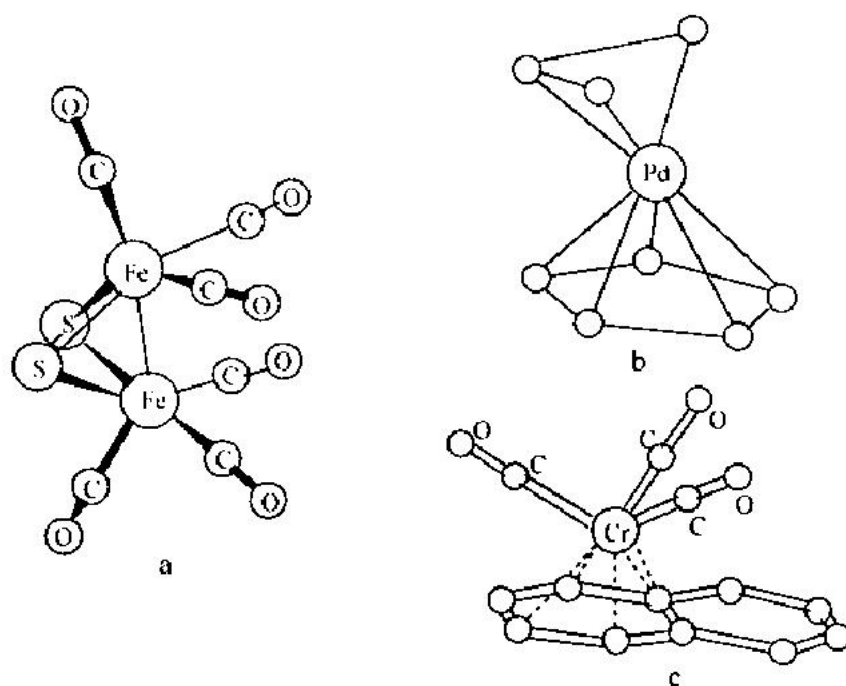


Khi hòa tan ferrocen trong axit sulfuric hoặc nitric sẽ nhận được cation $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Fe^+$ với sắt 3+, có màu xanh. Đã điều chế rất nhiều đồng đẳng của ferrocen, chứa các ion cyclopentadienua bị thế: hầu như bất cứ chất thế nào cũng có thể được đưa vào vòng cyclopentadienyl của ferrocen trước hoặc sau khi tổng hợp nó. Người ta cũng đã biết đến các dẫn xuất dicyclopentadienyl kiểu ferrocen đối với: Ru (ruthenocen), V, Cr, Os (osmicen), Ni (nikelocen) và đối với hàng loạt các nguyên tố khác. Các cation $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Co^+$, $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Rh^+$ và $(\pi\text{-}C_5H_5)_2Ir^+$ có khả năng tồn tại trong dung dịch nước thu hút sự quan tâm đặc biệt của các nhà khoa học. Có thể cô lập các cation này ở dạng muối với các anion lớn: picrat, tetraphenylborat, reinekat $[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]^-$, tương đồng với K^+, Rb^+, Cs^+. Có các hợp chất cyclopentadienyl hỗn hợp: hydrua, cacbonyl, nitrosyl (hình 4.12).

Các phân tử thơm khác cũng có khả năng là những phối tử trong các hợp chất kiểu bánh kẹp. Đứng đầu trong các phối tử đó là benzen. Đã tổng hợp được dibenzencrom $(\pi\text{-}C_6H_6)_2Cr$ và các đồng đẳng của nó, ví dụ, ditolyolcrom; muối của cation $(\pi\text{-}C_6H_6)_2Cr^+$; các dẫn xuất dibenzen của vanadi, molipden, v.v... Trong các hợp chất kiểu $(\pi\text{-}C_6H_6)_2M$ kim loại có bậc oxi hóa bằng không, các cation kiểu $(\pi\text{-}C_6H_6)_2M^+$ chứa kim loại một điện tích Mo, Re, V, v.v...

Các vòng cacbon thơm khác cũng được sử dụng có hiệu quả như là các phối tử. Vai trò đó thuộc về anion indenyl, diphenyl, tetralin, v.v...





Hình 4.12. Cấu trúc của các phức:

a) μ-dithio-hexacacbonyldietyldiferro $[SFe(CO)_8]_2$;

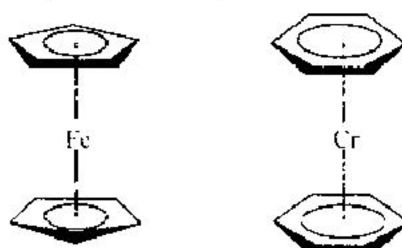
b) π-allyl-π-cyclopentadienylpaladi $(C_3H_5)Pd(C_5H_5)$;

c) naptalincromtricacbonyl

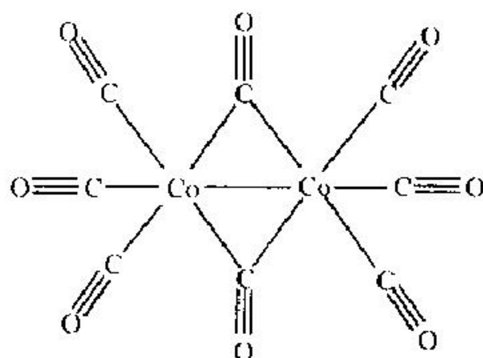
Một thời gian dài không tổng hợp được phức π của các hệ dị vòng thơm, bởi vì trong thành phần của chúng có nguyên tử cho dị vòng, các phức π này có khuynh hướng tạo thành liên kết σ với nguyên tử kim loại. Đã biết các tricacbonyl của π-thiophencrom và của π-2,4,6-triphenylphosphorincrom, π-thiophenferro-dicacbonyl, iodua của π-1-metylpyridinmolibdentricacbonnyl.

Đun nóng $Mn_2(CO)_{10}$ với pyrrol trong ete dầu hóa nhận được các tinh thể màu tím của π-pyrolyltricacbonyl của mangan π-$(C_4H_4N)Mn(CO)_3$.

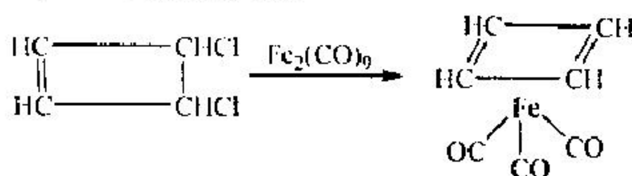
Trong ferrocen, dibenzencrom và trong các hợp chất tương tự, hệ thống các quĩ hàm π bất định vị của phối tử tham gia tạo liên kết hóa học. Công thức của các phức đó được mô tả như sau:



Liên kết π của phối tử, trong các phức bánh kẹp của quinon, cyclooctadien và của một số các phối tử khác, không thuộc dạng tiếp cách và phối tử có cấu hình bốn tâm:



Đã điều chế được các phức π kim loại với các dẫn xuất của cyclobutadien. Cyclobutadien có mức độ tiếp cách cao hơn cyclobutan, không bền và không cô lập được, nhưng ổn định khi trở thành phối tử π trong phức chất. Chẳng hạn, bằng phản ứng của diclorocyclobuten với $Fe_2(CO)_9$ trong pentan ở 30°C thu được tricacbonyl (π-cyclobutadien) sắt:

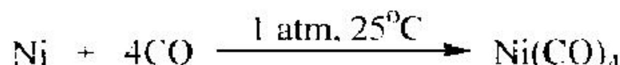


Tất cả các kim loại, có khả năng tạo phức với liên kết π làm chất cho, đều là kim loại chuyển tiếp. Để tạo được các hợp chất bánh kẹp, trong vỏ *d* của ion kim loại cần phải thiếu ít nhất là hai điện tử và phải có mặt dù chỉ một điện tử. Không nhận được các phức π bánh kẹp đối

với các nguyên tố của các phân nhóm kẽm và đồng, cả trong các phân nhóm nikel và cobalt, với bậc oxi hóa của kim loại 0 và +1, cũng thế.

V. CACBONYL VÀ CYANUA CỦA KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

Có thể nhận được cacbonyl bằng cách tác dụng trực tiếp oxit cacbon với một số kim loại chuyển tiếp, ví dụ:



$$Ni + 4CO \xrightarrow{1\ atm,\ 25^oC} Ni(CO)_4$$

Đã có cacbonyl đối với các kim loại chuyển tiếp các nhóm V – VIII của hệ thống tuần hoàn:

V	$V(CO)_6$
Cr, Mo, W	$Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$
Mn, Re	$Mn_2(CO)_{10}$, $[Re(CO)_5]_n$
Fe, Ru, Os	$Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$
	$Fe_2(CO)_9$, $Ru(CO)_9$, $Os_2(CO)_9$
	$Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$
Co, Rh, Ir	$Co_2(CO)_8$, $[Rh(CO)_4]_n$, $[Ir(CO)_4]_n$
	$Co_4(CO)_{12}$, $[Rh(CO)_3]_n$
	Ni $Ni(CO)_4$

Các cacbonyl $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$, $Os(CO)_5$, $Co_2(CO)_8$ là những chất lỏng, ba chất lỏng sau cùng bị phân hủy dưới 100°C, tạo thành các cacbonyl nhiều nhân bền. Các hợp chất của kim loại nhóm VI thăng hoa ở 100 – 200°C mà không bị phân hủy.

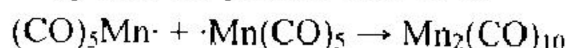
Khi đun mạnh hơn, tất cả các cacbonyl đều bị phân hủy thành kim loại và CO. Cacbonyl không trộn lẫn với nước được, nhưng hòa tan trong các dung môi hữu cơ. Các cabonyl dễ bay hơi của Ni và Fe đều rất độc.

Nếu tính các điện tử bên ngoài của nguyên tử và các điện tử cho của các phối tử, thì tổng của chúng trong các cacbonyl bền là 18 (nguyên tắc 18 điện tử). Với cách tính như thế đối với kim loại của chu kì thứ *n* phải kể đến các điện tử *d* của lớp thứ (*n*-1) và các điện tử *s* thứ *n*, còn đối với phân tử CO thì chỉ kể đến hai điện tử, nếu CO không phải là cầu nối. Các nguyên tử V, Cr, Mn, Fe, Co và Ni góp 5, 6, 7, 8, 9 và 10 điện tử tương ứng, vì chúng có các cấu hình từ $3d^3\,4s^2$ đến $3d^8\,4s^2$. Vì vậy, đối với Cr, Fe và Ni có thể có sự tạo thành cacbonyl một nhân với sự kết hợp sáu, năm và bốn phân tử CO tương ứng: $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$ và $Ni(CO)_4$.

Các kim loại với số lẻ điện tử (V, Mn, Co và các đồng đẳng của chúng) không thể tạo thành các cacbonyl một nhân không tích điện. Sự tồn tại của $V(CO)_6$ mâu thuẫn với nguyên tắc đã nêu và bắt buộc phải xem nó như một ngoại lệ. Đối với các kim loại đó có thể có các phương án tạo thành các cabonyl đơn giản nhất như sau:

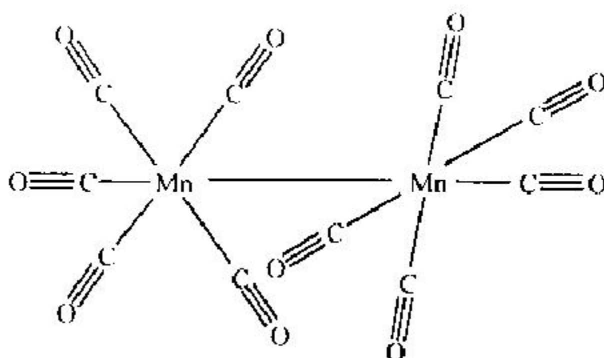
a) Phức chất với số dư điện tử được ổn định bằng cách loại bớt điện tử: chẳng hạn, ở $\cdot Mn(CO)_6$ có 19 điện tử, nhưng cation $[Mn(CO)_6]^+$ lại được tạo thành với 18 điện tử và bậc oxi hóa của mangan là +1;

b) Phức chất với số điện tử thiếu, ví dụ. $\cdot Mn(CO)_2$ với 17 điện tử, có thể được ổn định bằng một số phương pháp: việc kiếm được điện tử dẫn đến sự tạo thành phức anion $[:Mn(CO)_5]^-$ với bậc oxi hóa của mangan -1*; việc hợp nhất hai phần tử theo sơ đồ



$$(CO)_5Mn\cdot + \cdot Mn(CO)_5 \rightarrow Mn_2(CO)_{10}$$

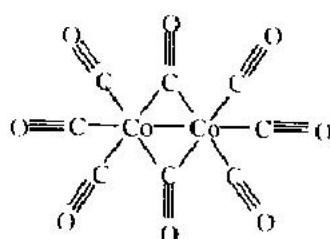
dẫn đến sự tạo thành cacbonyl hai nhân với liên kết kim loại – kim loại:

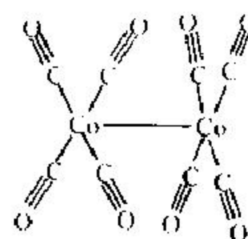


Cuối cùng, gốc $\cdot Mn(CO)_5$ tạo các phức hỗn hợp kiểu $CH_3Mn(CO)_5$ với nhiều gốc khác.

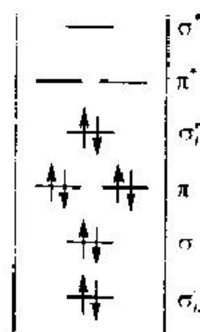
Sự kết hợp các gốc có thể xảy ra với việc sử dụng các nhóm CO làm cầu nối. Chẳng hạn, 18 điện tử trong $Co_2(CO)_8$ bao gồm 9 điện tử của cobalt, 6 điện tử của các nhóm CO không phải cầu nối (vòng), 2 điện tử từ hai nhóm cầu nối,

* Một số muối của anion này, ví dụ như $Hg[Mn(CO)_5]_2$, $Zn[Mn(CO)_5]_2$, $Cd[Mn(CO)_5]_2$ tương tự như ion $[HCr_2(CO)_{10}]^-$, đều có cấu trúc thẳng hàng $(CO)_5Mn–M–Mn(CO)_5$ với liên kết kim loại – kim loại. $Cd[Mn(CO)_5]_2$ nhận được khi tương tác bột cadmi với $Mn_2(CO)_{10}$ ở 120°C trong khí quyển trơ.

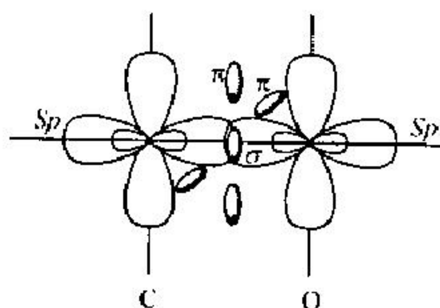

Cacbonyl "cầu nối" của cobalt


Cacbonyl "không phải cầu nối" của cobalt

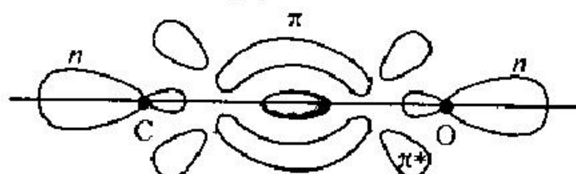
Ta xem sơ đồ MO của oxit cacbon (8 MO, trên đó phân bố 10 điện tử):



Trong phân tử CO các quĩ hàm σ liên kết và σ* phản liên kết được tạo thành nhờ việc xen phủ các quĩ hàm lai *sp* theo đường liên kết C–O. Trên hai quĩ hàm *n* lai *sp* còn lại (σ_n' và σ_n'') phân bố bốn điện tử. Hai quĩ hàm π của phân tử CO cũng được các điện tử chiếm giữ (hình 4.13 và 14).

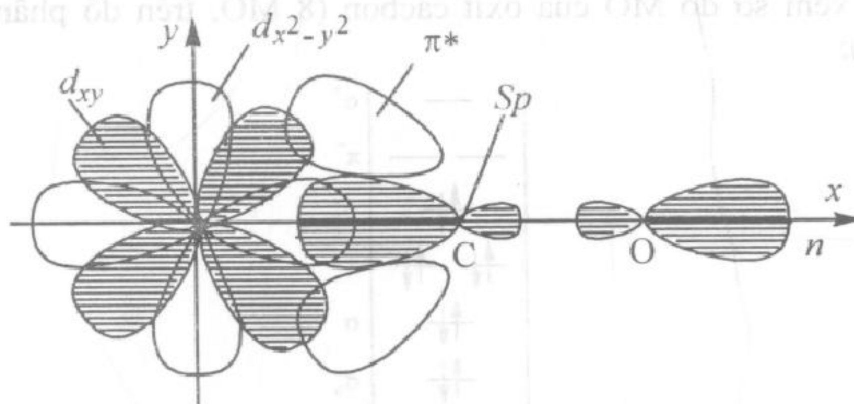


Hình 4.13. Sơ đồ tạo thành một liên kết σ và hai liên kết π trong phân tử CO



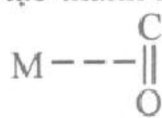
Hình 4.14. Các quĩ hàm π liên kết, π* phản liên kết và các quĩ hàm *n* trong phân tử CO

Liên kết σ cho-nhận trong các cacbonyl được tạo nên nhờ có sự tương tác của quĩ hàm *d* của kim loại, ví dụ $d_{x^2-y^2}$, với các điện tử *n* của CO, ở trên quĩ hàm σ_n`` lai *sp*. Cặp điện tử định vị trên nguyên tử cacbon là cặp điện tử cho σ trong phân tử CO. Liên kết π cho trong cacbonyl được tạo thành do các quĩ hàm π* phản liên kết của CO và các quĩ hàm *d* cho của kim loại, ví dụ, d_{xy}. Sơ đồ tạo thành liên kết trong cacbonyl được dẫn trên hình 4.15.



Hình 4.15. Sự tạo thành các liên kết σ và π trong cacbonyl

Việc nghiên cứu $Ni(CO)_4$ cho thấy, nhóm Ni–C–O thẳng hàng và liên kết Ni–C (1,82Å) ngắn hơn liên kết đơn Ni–C đến 0,37Å. Sự tuyến tính khẳng định sự tham gia của các điện tử *n* của CO trong việc tạo thành liên kết, vì sự tham gia của các điện tử π đã dẫn đến cấu trúc



. Sự giảm khoảng cách Ni–C xác nhận sự tồn tại của liên kết cho.

Ion cyanua đồng điện tử với phân tử CO. Trong dãy đồng điện tử $N{\equiv}O^+$, C≡O, $C{\equiv}N^-$ ion cyanua có khuynh hướng lớn nhất là tạo các liên kết σ. Các tính chất nhận của ion cyanua được thể hiện yếu hơn ở phân tử CO, nhưng sự ổn định bằng các cyanua của ion kim loại trung tâm với bậc oxi hóa thấp là bằng chứng cho khả năng tạo liên kết π (bảng 4.4).

Các phức chất của Mn^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Co^{3+}, Ni^{2+}, Cu^+, Mo^{4+}, Ru^{2+}, Rh^{3+}, Pd^{2+}, Ag^+, W^{4+}, Re^{6+}, Re^{5+}, Os^{2+}, Ir^{3+}, Pt^{2+}, Au^{3+}, Au^+. Các cyanua của Ta^{3+}, Ti^{3+}, V^{2+}, V^{3+}, Cr^{2+}, Cr^{3+}, Mn^{2+} và Co^{2+} có độ bền thấp rõ rệt. Đối với các kim loại như, Zr^{4+}, Hf^{4+} và Nb^{5+}, chưa có các phức cyanua.

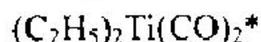
Nhóm NO^+ đồng điện tử với CN^- và CO, và đã có nhiều cac nitrosylcacbonyl và nitrosylcyanua hỗn hợp. Về hình thức, chúng có thể xuất phát hoặc từ NO^+ hoặc từ NO. Chẳng hạn, sản phẩm tương tác $K_4[Fe(CN)_6]$ với HNO_3 là nitrocyanua kali $K_2[Fe(CN)_5NO]$, nó được xem hoặc như dẫn xuất của Fe^{3+} và NO, hoặc của Fe^{2+} và NO^+.

Theo nguyên tắc 18 điện tử, nhóm NO trong các hợp chất đó mang ba điện tử (hai điện tử cho va một điện tư π* phan liên kết), còn nhóm NO^+ - hai điện tử. Các nitrosylcacbonyl của Fe và Co, được tạo nên do sự tương tác của NO với các cacbonyl Fe và Co, có công thức $Fe(CO)_2(NO)_2$ và $Co(CO)_2NO$, tuân theo nguyên tắc trên. Các nguyên tử M, N và O trong đó được phân bố tuyến tính và khoảng cách M–N ngắn hơn nhiều so với liên kết đơn, tức là có các liên kết cho (dative) trong các hợp chất đó.

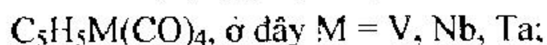
Bảng 4.4. Các phức cyanua với bậc oxi hóa thấp của ion kim loại

Số lượng các điện tử *d* và *s* bên ngoài trong ion kim loại	Thành phần của phức	Số phối trí của kim loại	Cấu trúc của phức	Cacbonyl đồng điện tử
10	$[Pt^0(CN)_4]^{4-}$	4	Tứ diện	$[Ni^0(CO)_4]$
	$[Pd^0(CN)_4]^{4-}$			
	$[Ni^0(CN)_4]^{4-}$			
9	$[Ni^I(CN)_4^{3-}$	4	-	
9	$[Ni_2^I(CN)_4]^{4-}$	4	Phẳng, với liên kết M-M	
9	$[Co_2^0(CN)_8]^{8-}$	5	Hình tháp đáy vuông với liên kết M-M	$[Co_2^0(CO)_8]$
	$[Pd_2^0(CO)_8]^{8-}$			
8	$[Co^I(CN)_4]^{3-}$	4	Vuông phẳng	$[Fe^0(CO)_4]$
7	$[Co_2^{II}(CN)_{10}]^{6-}$	6	Bát diện với liên kết M-M	$[Mn_2(CO)_{10}]$
6	$[Mn^I(CN)_6]^{5-}$	6	Bát diện	$[Cr^0(CO)_6]$
	$[Re^I(CN)_6]^{5-}$			
	$[Co^0(CN)_6]^{6-}$			
7	$[Mn^0(CN)_6]^{6-}$	6	-	$V^0(CO)_6$

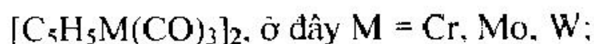
Các cyclopentadienylcacbonyl hỗn hợp của kim loại (anion $C_5H_5^-$ là chất cho sáu điện tử) cũng tuân theo nguyên tắc 18 điện tử. Tương ứng với điều đó có các hợp chất trung hòa sau đây:



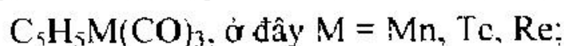
$(C_2H_5)_2Ti(CO)_2$*



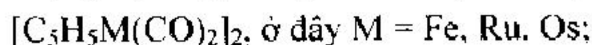
$C_5H_5M(CO)_4$, ở đây M = V, Nb, Ta;



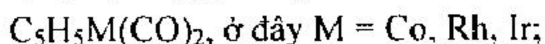
$[C_5H_5M(CO)_3]_2$, ở đây M = Cr, Mo, W;



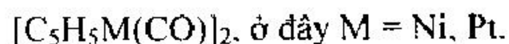
$C_5H_5M(CO)_3$, ở đây M = Mn, Tc, Re;



$[C_5H_5M(CO)_2]_2$, ở đây M = Fe, Ru, Os;



$C_5H_5M(CO)_2$, ở đây M = Co, Rh, Ir;



$[C_5H_5M(CO)]_2$, ở đây M = Ni, Pt.

* Ion Ti^{2+} cho 2 điện tử *d*, các ion $C_5H_5^-$ cho 12 điện tử và các phân tử oxid cacbon cho 4 điện tử.

Chương 5

CÁC KIỂU HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN CỦA ION PHỨC

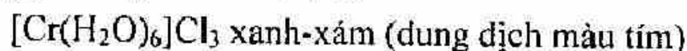
Một số các kiểu hiện tượng đồng phân của các hợp chất phức không liên quan tới hiện tượng đồng phân của chính ion phức. Người ta phân loại chúng như sau:

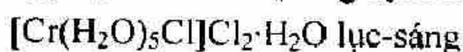
1. *Hiện tượng đồng phân phối trí* của các hợp chất, bao gồm ít nhất là hai ion phức, được gây ra do sự phân bố không đều các phối tử trong thành phần của ion phức: $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$ và $[Cr(NH_3)_6][Co(CN)_6]$.

2. *Hiện tượng trùng hợp (polymerism) phối trí* – là hiện tượng tương đồng với kiểu hiện tượng đồng phân vừa nêu, nhưng các hợp chất có cùng thành phần thực nghiệm và trọng lượng phân tử thì khác nhau.

Chẳng hạn, các công thức $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ và $[Pt(NH_3)_4][Pt(NH_3)Cl_3]_2$ có thể được ghi lại dưới dạng $\{Pt(NH_3)_2Cl_2\}_2$ và $\{Pt(NH_3)_2Cl_2\}_3$. Theo kết quả phân tích hóa học nguyên tố thì các chất này không thể phân biệt được với nhau và với diclorodiaminplatin $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

3. *Hiện tượng đồng phân hydrat*: các chất đồng phân phân biệt nhau theo chức năng của nước, có trong thành phần của hợp chất. Có ba dạng đồng phân hydrat của crom:


$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ xanh-xám (dung dịch màu tím)


$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ lục-sáng


$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ lục-tối

4. *Hiện tượng metame (đồng phân dị vị - metamerism)*: các chất đồng phân khác nhau theo sự phân bố các anion giữa cầu ngoại và cầu nội của ion phức: $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$ và $[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$.

Ta xét kĩ hơn hiện tượng đồng phân của chính phần tử phức.

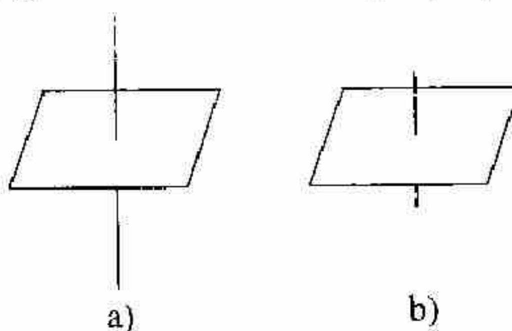
I. HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN CẤU TRÚC

Những phần tử phức, với các phối tử giống nhau mà có cấu hình khác nhau của cầu phối trí, gọi là các chất đồng phân cấu trúc. Để làm ví dụ có thể dẫn ra phức chất $Co(CH_3-\underset{\underset{O^-}{|}}{C}=CH-\underset{\underset{NH}{\|}}{C}-CH_3)_2$. Ở trạng thái

rắn phân tử của nó có cấu tạo phẳng, còn trong dung dịch khan nước tồn tại cân bằng giữa các cấu hình phẳng và tứ diện. Cả hai cấu hình rất khác nhau về tính chất quang phổ, thậm chí cả tính chất từ: phức phẳng là thấp spin, còn phức tứ diện – cao spin. Điều đó liên quan đến tính đối xứng thấp của cấu hình phẳng. Những hiện tượng tương tự được quan sát thấy ở các phức chelat của nikel, ví dụ ở *bis*-N-metylsalicylaldiminat nikel. Nhiều cacbonyl dime tồn tại dưới dạng các chất đồng phân cầu nối và không cầu nối (với liên kết kim loại – kim loại). Thuộc về số đó có $Co_2(CO)_8$ (xem trang 91), $[(CH_3)_3P]_2Co_2(CO)_6$, $[(\pi\text{-}C_5H_5)Fe(CO)_2]_2$, v.v...

Một số các biến đổi không định hình của các hợp chất phức là phản ứng đồng phân hóa cấu trúc. Chẳng hạn, khi chuyển sự biến dạng α của Cs_2MnCl_4, có chứa mạch vô tận các khối bát diện $\{MnCl_6\}$ bị gắn liền bằng các cạnh, thành sự biến dạng β thì các khối tứ diện bị cô lập của $MnCl_4^{2-}$ được tạo thành.

Hiện tượng đồng phân cấu trúc thường liên quan đến sự biến dạng của cầu phối trí đều do hiệu ứng Jahn – Teller. Chẳng hạn, khi biến dạng cấu trúc bát diện của các phức cao spin của Cu^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{3+} (d^9 và d^4) và của các phức thấp spin Co^{2+} (d^7), thì cầu phối trí có thể có cấu hình bát diện kéo dài và rút ngắn (hình 5.1). Cấu hình kéo dài có lợi về năng lượng khoảng 1 kcal/mol, tức là nồng độ của nó trong các dung dịch cân bằng ở 25°C cao hơn khoảng một bậc.



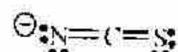
Hình 5.1. Các cấu hình đồng phân của các phức Cu^{2+} trong dạng kéo dài (a) và dạng rút ngắn (b) của các bát diện

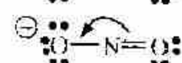
Sự cân bằng cấu trúc trong các dung dịch gần gũi về ý nghĩa đối với hiện tượng đồng phân cấu trúc, ví dụ sự cân bằng giữa các phức bát diện màu hồng và tứ diện màu xanh da trời của Co^{2+}, những phức có liên quan đến sự thay đổi số phối trí và là phản ứng kết hợp, mà không phải là sự đồng phân hóa cấu trúc.

II. HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN LIÊN KẾT

Một số phối tử, ví dụ các ion CN^-, SCN^-, NO_2^-







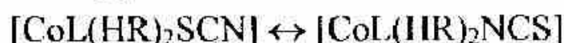
có một vài nguyên tử cho và có thể phối trí bằng những phương pháp khác nhau.

Sự phối trí của NO_2^- có thể thông qua nguyên tử nitơ, cũng như qua nguyên tử oxi. Các phức kiểu thứ nhất được gọi là phức nitro, kiểu thứ hai – phức nitrito. Sự phối trí của thiocyanua có thể qua nitơ và lưu huỳnh, cuối cùng là sự phối trí của cyanua – qua nitơ và cacbon. Các phối tử kiểu như thế đôi khi được gọi là các phối tử ambidentat (không xác định răng).

Trong phức tinh thể màu da cam $PdL(SCN)_2$, ở đây L là $(C_6H_5)_2PCH_2CH_2N(CH_3)_2$, ion thiocyanua có trong vị trí *trans* đối với nguyên tử phosphor, phối trí qua nguyên tử nitơ, còn ion thiocyanua thứ hai – liên kết qua nguyên tử lưu huỳnh. Trong mạng tinh thể của $KAg(CN)_2$ có các ion tuyến tính: N–C–Ag–C–N. Sự kết hợp CN^- qua cacbon cũng được quan sát thấy trong $Fe(CN)_6^{4-}$, $Co(CN)_6^{3-}$, $Ru(CN)_6^{4-}$, $Mo(CN)_6^{4-}$. Cùng với các liên kết Me–C, trong mạng của $Zn(CN)_2$, AuCN, AgCN, $KCu(CN)_2$ còn có các liên kết Me–N.

Các phức chất, khác nhau chỉ bằng phương pháp kết hợp phối tử ambidentat, gọi là các chất đồng phân liên kết. Hiện tượng đồng phân liên kết được biết nhiều hơn là hiện tượng đồng phân nitrito-nitro: trong các phản ứng trao đổi của các phức Co^{3+} với các ion nitrit, đầu tiên, nhận được các chất đồng phân nitrito màu hồng, ví dụ, $[Co(NH_3)_5ONO]^{2+}$, *trans*-$[Co(NH_3)_2(py)_2(ONO)_2]^+$ hoặc là *cis*-$[Co(NH_3)_4(ONO)_2]^+$. Trong dung dịch, cũng như trong thành phần các chất rắn, trong thời gian, chúng chuyển thành các chất đồng phân nitro có màu vàng nâu $[Co(NH_3)_5NO_2]^{2+}$, *trans*-$[Co(NH_3)_2(py)_2(NO_2)_2]^+$ và *cis*-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+$. Đồng phân hóa xảy ra khá nhanh, vì có thể theo cơ chế tái sắp xếp nội phân tử. Các phức nitrua Rh^{3+}, Ir^{3+}, Pt^{4+} cũng xử sự tương tự; nhưng phức nitrua Cr^{3+} không bị đồng phân hóa. Đã mô tả các chất đồng phân liên kết với các phối tử ambidentat SCN^-. Trong các phức của Fe^{3+} thiocyanua phối trí qua nitơ, còn trong các phức của Hg^{2+} và các cation khác của nhóm B thì qua lưu huỳnh. Trong một số phức của Co^{3+}, Pt^{2+}, Ni^{2+} sự phối trí này ít được phân

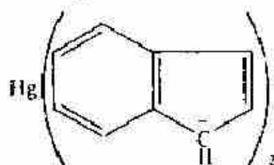
biệt bằng năng lượng học và cân bằng giữa các chất đồng phân liên kết có thể bị thay đổi bằng cách thay đổi điều kiện bên ngoài. Chẳng hạn, cân bằng của đồng phân hóa liên kết



$$[CoL(HR)_2SCN] \leftrightarrow [CoL(HR)_2NCS]$$

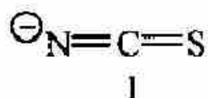
(ở đây L là 4-tret-butylpyridin, H_2R là dimetylglyoxim) trong các dung môi aproton với hằng số điện môi $D < 10$ dịch chuyển về bên trái, với $D > 30$ – thì dịch chuyển về phía phải, còn với $10 < D < 30$ thì cả hai phức có mặt trong dung dịch với lượng có thể đo được.

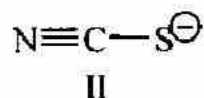
Một số phối tử thể hiện tính ambidentat do sự kết hợp hoặc theo kiểu π, hoặc theo kiểu σ. Chẳng hạn, đối với *bis*-(indenyl) thủy ngân



trong dung dịch tồn tại cân bằng giữa các chất đồng phân π và σ, thêm vào đó tốc độ biến đổi vào nhau tương đối cao.

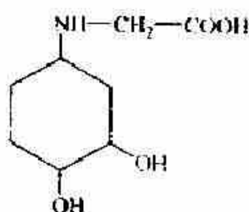
Trong tên gọi của hợp chất phức, có chứa phối tử ambidentat, người ta chỉ rõ nguyên tử cho, mà qua đó thực hiện việc phối trí. Ví dụ, phức $[Zn(H_2O)_4(C_5H_4NCOO)_2]$ được gọi là bis-(N-nicotinato)-tetraaquo kẽm. Phép ghi phổ hồng ngoại cho phép xác định được phương thức phối trí. Hãy xem phổ hồng ngoại của ion thiocyanua phối trí, mà cấu tạo của nó là trung gian giữa các cấu trúc



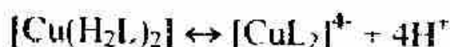


I II

Khi phối trí qua nitơ thì cấu tạo của thiocyanua tiến gần với cấu trúc I. Thêm vào đó độ bội của liên kết C–N giảm đi, còn độ bội của liên kết C–S thì tăng lên. Khi phối trí qua nguyên tử lưu huỳnh, thì độ bội của liên kết C–N tăng lên, còn liên kết C–S tiến gần đến liên kết đơn. Cùng với sự tăng độ bội liên kết, tần số của những dao động hóa trị ν của nó cũng cần phải tăng lên. Khi sự phối trí của thiocyanua thông qua nitơ, thì ν(CS) tăng từ 750 đến 800 cm^{-1}, còn khi phối trí qua lưu huỳnh thì giảm đến 700 cm^{-1}, tuy nhiên ν(CN) trong cả hai trường hợp đều tăng. Khi tách loại ion hydro khỏi phối tử ambidentat thì có thể thay đổi phương thức phối trí của nó. Chẳng hạn, ở pH 5, H_2L^- - anion điện tích một của 3,4-dioxiphenylglycin:



phối trí với ion Cu^{2+} qua các nguyên tử nitơ và nhóm $-COO^-$. Ở pH 9, anion L^{3-} phối trí qua các nhóm phenol ion hóa. Điều đó có nghĩa là phản ứng:

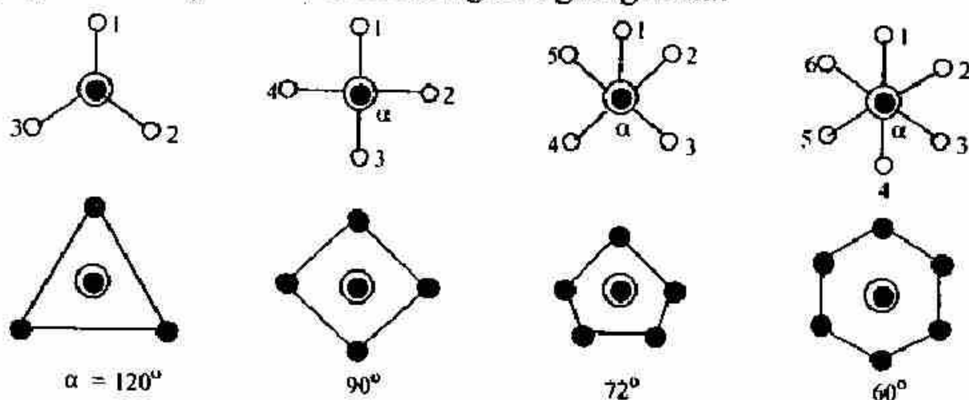


$$[Cu(H_2L)_2] \leftrightarrow [CuL_2]^{4-} + 4H^+$$

có kèm theo sự thay đổi đáng kể phương thức phối trí trong phức chất.

III. HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN HÌNH HỌC VÀ QUANG HỌC

Hãy xét các cấu hình rất thường gặp của cầu phối trí, bắt đầu từ số phối trí 3. Tất cả các cấu tạo có thể có của cầu phối trí có thể chia ra thành hai kiểu: mở và đóng, thêm vào đó những cấu trúc mở là những cấu trúc, mà trong đó ion trung tâm kim loại không bị che phủ hoàn toàn bởi các phối tử và có thể tiếp cận từ bên ngoài. Có hai dãy cấu hình mở: các hình đa giác đều phẳng với nguyên tử trung tâm ở tâm điểm và các hình tháp đều với nguyên tử trung tâm ở trên đỉnh. Hình dạng của chúng nhìn từ trên xuống đều giống nhau:



Trong các hình đa giác phẳng và hình tháp khi số phối trí lớn hơn 3, thì các phối tử xích lại gần nhau nhiều hơn trong các hình đa diện đều với cùng số phối trí. Các cầu phối trí, được hình dung như các hình đa giác với số phối trí lớn hơn 6, không có khả năng tồn tại: thứ nhất, vì các phối tử cùng kiểu với điện tích hiệu dụng như nhau và không liên kết với nhau bằng liên kết hóa học, phải đẩy nhau; thứ hai, vì sự đẩy nhau của các đám mây điện tử của các quĩ hàm hóa trị của nguyên tử trung tâm. Điều đó cũng đúng đối với các hình tháp. Góc α trong đó nhỏ hơn trong hình đa giác phẳng, vì thế sự đẩy nhau bắt đầu thể hiện ở đây còn sớm hơn.

Thực tế chưa có các hình tháp và hình đa giác phẳng với số phối trí 5 và 6. Có khi chúng cũng bắt gặp dưới dạng các bộ phận hợp thành của các cấu hình phức tạp hơn: trong hợp chất $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ các nguyên tử oxi cacboxyl phân bố theo hình lục giác biến dạng chung quanh urani, các nguyên tử oxi từ nhóm UO_2^{2+} phân bố trên đường thẳng, vuông góc với mặt phẳng của lục giác, tức là hình lục giác có mặt ở đây như là phần hợp thành của hình lưỡng tháp.

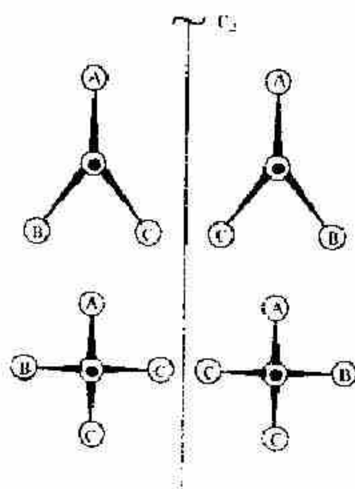
Hiện tượng đồng phân của các dạng mở. Chúng ta sẽ xem phối tử A như là phối tử chính, còn B, C, D – như các chất thế monodentat. Khi đó các cấu hình một chỗ thế không có các chất đồng phân, - tất cả các vị trí của các chất thế đều như nhau.

Các cấu hình hai chỗ thế ở hình tam giác không có các chất đồng phân. Cấu hình 1,2-chỗ thế ở hình vuông có đồng phân *cis*; cấu hình 1,3-chỗ thế - đồng phân *trans*. Hiện tượng đồng phân *cis-trans* là trường hợp riêng của hiện tượng đồng phân hình học. Trong hiện tượng đồng phân hình học, cùng một loại phối tử và bằng cùng một phương thức chúng kết hợp với nguyên tử trung tâm. Thêm vào đó, về cơ bản, cấu hình của cầu phối trí được bảo toàn, nhưng trật tự kết hợp các phối tử có thay đổi, kết quả là các phối tử láng giềng gần nhất cũng thay đổi. Chẳng hạn, trong chất đồng phân *cis* A□B A□B nhóm A có láng giềng là các nhóm A và B, còn trong chất đồng phân *trans*



là hai nhóm B. Sau khi đưa các chất thế vào cầu phối trí, thì tính cân đối hình học của nó bị phá vỡ.

Với sự tồn tại của hai hoặc nhiều hơn hai phối tử giống nhau trong hợp chất phức, thì các vạch hấp thu trong phổ hồng ngoại cần phải được chẻ ra do sự xuất hiện của một vài kiểu dao động của phối tử đối với nguyên tử trung tâm. Tuy nhiên ở các chất đồng phân *trans*, những chất có tâm đối xứng, thì việc chẻ các dải hấp thu không xảy ra, điều này cho phép phân biệt chúng với các chất đồng phân *cis*. Ví dụ, trong vùng 1100 cm^{-1} chất đồng phân trans $[Coen_2(SCN)_2]SCN$ có một dải (1126 cm^{-1}), còn chất đồng phân *cis* thì có tới hai dải hấp thu (1123 và 1144 cm^{-1}). Cũng có thể phân biệt phức chất với tâm đối xứng (chất đồng phân *trans*) theo moment lưỡng cực bậc không, tuy nhiên việc đo moment lưỡng cực, về nguyên tắc, chỉ có thể thực hiện được đối với các phần tử phức trung hòa với các phối tử hữu cơ lớn.



Hình 5.2. Hiện tượng đồng phân quang học ở các phức hình tháp
(hình dạng nhìn từ trên xuống)

Ở các hình tháp tam giác và tứ giác (hình 5.2) các cấu hình phản xạ gương với hai chất thể khác nhau liên quan đến hai ion khác nhau. Các hình phẳng tương ứng được chồng lên nhau bằng cách quay 180° quanh trục C_2. Khi quay như thế, các cạnh đáy của các hình tháp chồng lên nhau, nhưng đỉnh của chúng thì ở phía khác của mặt phẳng đáy. Kiểu đồng phân như thế gọi là đồng phân quang học. Nó được quan sát thấy, nếu mỗi nguyên tử trong cả hai chất đồng phân có môi trường giống nhau và ion phức không có một phần tử đối xứng nào. Các chất đồng phân, phản xạ gương cho nhau, được gọi là những thể đối quang (antipode). Các tính chất vật lí của chúng vô cùng gần nhau, còn năng lượng tạo thành thì như nhau, tức là hỗn hợp cân bằng của chúng phải là chất triệt quang (racemate) – bao gồm 50% của một thể đối quang và 50% của thể đối quang kia. Tên gọi "quang học" xuất phát từ khả năng của các chất đồng phân quang học quay mặt phẳng phân cực của tia bị phân cực, để nó trở thành "hoạt động quang học". Việc quay mặt phẳng phân cực của các thể đối quang xảy ra ở mức độ như nhau và trong những hướng gặp nhau; kết quả là chất triệt quang là thể không hoạt động quang học.

Trong tổng hợp các hợp chất phức, có các chất đồng phân-thể đối quang, về nguyên tắc, sẽ tạo thành chất triệt quang. Để tách chất triệt quang thành các chất đồng phân hoặc để tổng hợp chỉ một trong số các chất đồng phân cần có các biện pháp đặc biệt. Chất đồng phân được tách ra lại bị triệt quang; quá trình diễn ra nhanh chóng trong trường hợp của các phức không ổn định và của những phức trơ, mà sự

triệt quang hóa của chúng có thể có theo cơ chế tái sắp xếp nội phân tử: quá trình diễn ra chậm trong trường hợp của các phức trơ còn lại*. Vì sự triệt quang hóa của các phức không ổn định xảy ra vô cùng nhanh, nên thực tế chúng không thể tách thành các thể đối quang, nhưng điều đó không có nghĩa là hiện tượng đồng phân ở các phức không ổn định không tồn tại.

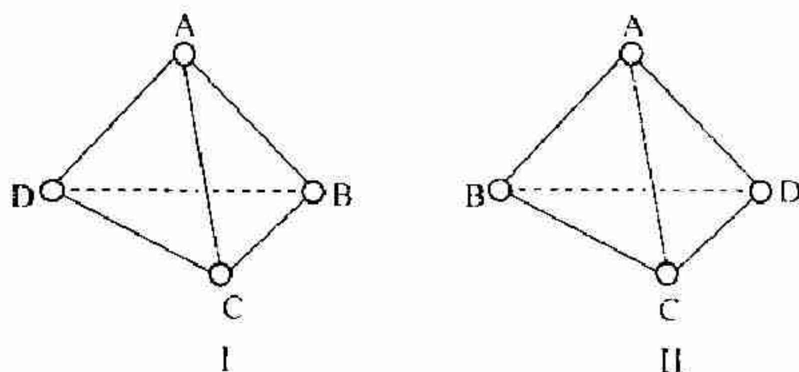
Các hình đa giác đều và các hình tháp quan trọng hơn hết từ những cấu hình mở của cầu phối trí. Tuy nhiên sự tồn tại của chúng bị hạn chế bởi trạng thái tinh thể, mà cũng có thể bởi các dung dịch trong các dung môi với thể tích lớn của các phân tử. Thực tế, khó mà hình dung được, bằng cách nào mà cấu hình mở được bảo toàn, ví dụ, trong dung dịch nước.

Hiện tượng đồng phân của các dạng đóng. Các cấu hình đóng quan trọng nhất với các phối tử hoàn toàn ngang nhau – đó hoặc là các khối đa diện đều (khối tứ diện khi số phối trí 4; khối bát diện khi số phối trí 6; khối lập phương khi số phối trí 8; khối mười hai mặt, khối hai mươi mặt), hoặc là các khối lăng trụ và phản lăng trụ đối với các số phối trí chẵn (6, 8, 10, 12), tương ứng là tam giác, tứ giác, ngũ giác và lục giác. Ví dụ, các khối phản lăng trụ tam giác – khối bát diện, các khối lăng trụ tứ giác – khối lập phương.

Hãy xét hiện tượng đồng phân của các phức thể chỉ đối với khối tứ diện và khối bát diện. Ở khối tứ diện và khối bát diện, do tính tương đương của các vị trí trong cầu phối trí nên các dẫn xuất một chỗ thế không có các chất đồng phân. Các dẫn xuất hai chỗ thế ở khối tứ diện không có chất đồng phân; các dẫn xuất ba chỗ thế kiểu MAB_3 và MAB_2C có thể hình dung như các dẫn xuất một và hai chỗ thế tương ứng của khối tứ diện MB_4, tức là chúng cũng không có các chất đồng phân. Ở các khối tứ diện với bốn phối tử khác nhau MABCD (hình 5.3) mỗi phối tử của cả hai cấu hình có cùng các láng giềng, mà cấu hình I không thể chuyển sang cấu hình II bằng cách khác, như bằng ánh xạ gương, tức là ở đây quan sát thấy các chất đối quang quang học. Thực tế, khối tứ diện MABCD không có lấy một phần tử đối xứng nào. Ở số phối trí 4, đối với khối vuông thì hiện tượng đồng phân cis-trans là đặc trưng và không có hiện tượng đồng phân quang học. Ngược lại, ở khối tứ diện hoàn toàn không có hiện tượng đồng phân hình học, nhưng có thể có hiện tượng đồng phân quang học.

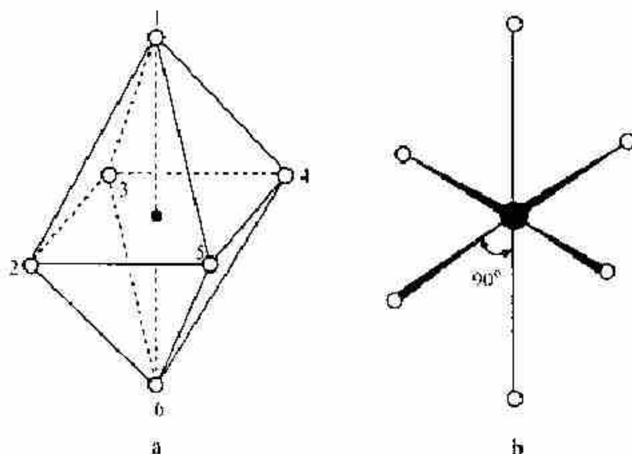
* Ví dụ, phức quay phải $[Co(en)_3]Cl_3$ không mất hoạt tính quang học khi nung nóng đến 127°C trong 85 giờ.

Khối hình tháp tứ giác cho phép có sự tồn tại của các chất đồng phân của cả hai kiểu. Sự khác biệt rõ rệt như thế trong đặc tính của hiện tượng đồng phân cho phép xác định cấu hình ở các phức với số phối trí 4.



Hình 5.3. Hiện tượng đồng phân gương ở các phức tứ diện MABCD

Các góc hóa trị của khối tứ diện (hình 5.4) bằng 90°, các chiều dài liên kết bằng nhau. Đó là hình đối xứng cao, đối xứng của nó thỏa mãn công thức $3L_44L_36L_29PC$. Sau khi đưa chất thế vào (ở vị trí 1) tạo nên cấu hình, không có các chất đồng phân, nhưng có đối xứng hạ thấp rõ rệt: L_44P. Có thể đưa một chất thế mới vào các vị trí 2 và 6; khi đó có thể xuất hiện các chất đồng phân hình học *cis-trans*. Đối xứng của *trans*-MA_4B_2 và *trans*-MA_4BC là L_4L_25PC và L_44P; đối xứng của *cis*-MA_4B_2 và *cis*-MA_4BC là L_22P và P. Điều đó có nghĩa là, các dẫn xuất hai chỗ thế của cấu tạo bát diện không có các chất đồng phân quang học, nhưng các dẫn xuất ba chỗ thế thì có.



Hình 5.4. Cấu hình bát diện của cầu phối trí (a) và các góc hóa trị trong khối tứ diện

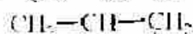
Vấn đề về các cấu hình đồng với vị trí không tương đương của các phối tử là vấn đề thú vị: ở đây người ta làm sáng tỏ định đề về tính tương đương hoàn toàn của tất cả các liên kết trong ion phức với các phối tử giống nhau. Trước đây người ta đã xem xét các hợp chất phức như là kết quả của việc thống nhất một số phân tử "bão hòa-hóa trị" và ghi lại, ví dụ, dưới dạng $2KCl{\cdot}PtCl_4$, khác với cách ghi hiện nay $K_2[PtCl_6]$. Sau khi làm sáng tỏ rằng, tất cả sáu nguyên tử clor đều phối trí với platin, thì xuất hiện yêu cầu phải xác định, liệu bốn nguyên tử clor "của mình" có khác với hai nguyên tử "của người". Nghiên cứu cho thấy, ion là khối bát diện, trong đó tất cả các phối tử đều tương đương nhau. Xuất hiện và phổ biến khái niệm rằng, tất cả các liên kết (trong cấu hình với các phối tử giống nhau) trong các ion phức đều tương đương nhau. Và thực tế, các liên kết "kim loại – phối tử" hoàn toàn không phụ thuộc vào nguồn gốc của phối tử. Về tính tương đương của chúng theo nghĩa tĩnh học (độ dài, tính định hướng, tính phân cực, năng lượng, v.v...) và theo nghĩa động lực học (khả năng phản ứng), thì vấn đề này đòi hỏi có sự hiệu chỉnh từ hai quan điểm. Thứ nhất, một số hiệu ứng cơ học lượng tử ít nhiều đều dẫn đến sự biến dạng mạnh các cấu hình đối xứng (hiệu ứng Jahn – Teller). Thứ hai là, các phối tử, về nguyên tắc, đều không tương đương nhau trong một số khối hình lưỡng tháp và hình tháp với ion kim loại phân bố ở trung tâm. Khi các phối tử giống nhau, thì cấu hình lưỡng tháp tam giác được thực hiện trong pentacacbonyl sắt $Fe(CO)_5$, trong ion $CuCl_5^{3-}$ và trong một số trường hợp khác. Ở nơi đây, ba liên kết trong mặt phẳng nằm ngang được phân bố dưới góc 120^o đối với nhau; với hai liên kết còn lại thì mỗi liên kết hợp thành góc 90^o. Thêm vào đó, thậm chí nếu độ dài của tất cả các liên kết đều bằng nhau, thì các vị trí 1 và 5 và 2, 3, 4 cũng không tương đương nhau; nếu trong các phản ứng thế mà cấu hình lưỡng tháp được bảo toàn, thì có thể chờ đợi sự xuất hiện của hai chất đồng phân hình học một chỗ thế - chỗ thế ở xích đạo và chỗ thế ở trục.

Có thể xem lưỡng tháp tam giác như là khối bát diện biến dạng. Thêm vào đó cũng xuất hiện các dạng mới của hiện tượng đồng phân, kết quả của tính không tương đương của các vị trí phối trí, tuy nhiên vấn đề đó lại liên quan đến bản chất của sự biến dạng cấu hình đều.

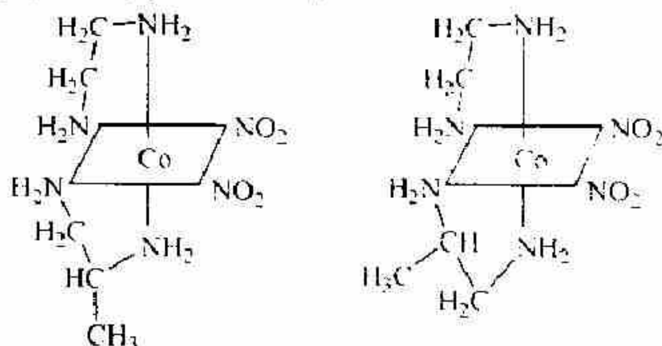
IV. HIỆN TƯỢNG ĐỒNG PHÂN CẤU DẠNG

Có một vài kiểu hiện tượng đồng phân, có liên quan đến sự tạo thành vòng bằng phối tử một răng. Trước hết các điều kiện cho hiện

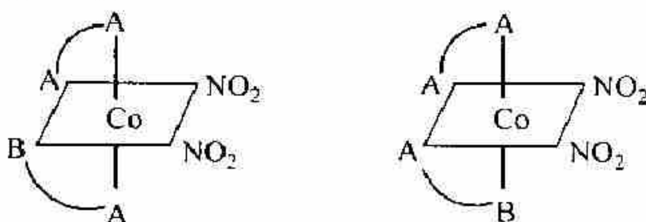
tượng đồng phân hình học bị thay đổi. Khi xác định số chất đồng phân hình học, có thể xem các phối tử không có cấu trúc: các phối tử đối xứng hai răng dưới dạng A⌒A, còn các phối tử không đối xứng thì dưới dạng A⌒B (A và B là các nguyên tử cho). Ví dụ, 1,2-propylendiamin



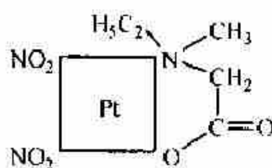
cần phải được mô tả dưới dạng A⌒B. Chính Werner đã cô lập được các chất đồng phân α và β của *cis*-$[Co(en)(pn)(NO_2)_2]^+$ với cấu tạo



hoặc dưới dạng rút gọn



Do sự xuất hiện sự phản đối xứng của nguyên tử cho khi phối trí, nên có thể xuất hiện các chất đồng phân quang học ở các phức, ví dụ, như phức



với nguyên tử nitơ phản đối xứng.

Hiện tượng đồng phân cấu dạng là đặc thù đối với các phức chelat. Các chất đồng phân cấu dạng phân biệt nhau bằng sự phân bố không gian các nguyên tử trong các vòng và chuyển hóa vào nhau mà không phải bẻ gãy các liên kết. Vòng không tiếp cách sáu cạnh, có mặt trong một phần tử phức, gây nên hiện tượng đồng phân cấu dạng với hình dáng bồn tắm; khi có mặt trong phần tử phức khác – với hình dáng ghế bành.

Chẳng hạn, ion $[Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)_3]^{3+}$ trong dung dịch bromua xuất hiện hai dạng đồng phân: trong một dạng tất cả các vòng sáu cạnh đều có cấu hình ghế bành, còn trong dạng thứ hai – là bồn tắm méo (để tránh ứng suất F). Đồng phân thứ nhất có lợi về năng lượng được hơn 0.5 kcal/mol. Các chất đồng phân cấu dạng còn được thể hiện ở ion phức, có chứa một vài vòng năm cạnh không phẳng không tiếp cách. Ví dụ, trong các phức vuông có thể có các cấu dạng:



thêm vào đó trong cấu dạng I các nguyên tử C_1 và C_3 nằm trên mặt phẳng ngang, trong đó có các nguyên tử nitơ, còn trong cấu dạng II – là các nguyên tử C_2 và C_3.

Chương 6

LIÊN KẾT HÓA HỌC TRONG CÁC HỢP CHẤT PHỨC CỦA KIM LOẠI CHUYỂN TIẾP

I. ỨNG DỤNG LÍ THUYẾT NHÓM VÀO CÁC CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Với sự giúp đỡ của lí thuyết nhóm đối với các cấu trúc phân tử, người ta phân loại các quĩ hàm phân tử theo đối xứng, điều đó cho phép người ta chỉ ra được những quĩ hàm nào, mà sự tương tác của chúng với nhau đưa đến sự tạo thành MO. Điều đó làm dễ dàng rất nhiều cho việc xem xét định tính cấu tạo điện tử của các phân tử, còn khi phân tích định lượng cấu tạo điện tử thì nó làm đơn giản đáng kể việc tính toán.

Bảng 6.1. Các phép toán thông thường nhất của đối xứng

Kí hiệu	Phép toán
E	Sự biến đổi đồng nhất.
C_n^k	Quay với độ bội k quanh trục một góc $2\pi/n$.
σ	Phản chiếu trong mặt phẳng; σ_h – phản chiếu trong mặt phẳng vuông góc với trục chính; σ_v – phản chiếu trong mặt phẳng chứa trục chính; σ_d – phản chiếu trong mặt phẳng chéo; h – mặt phẳng ngang; v – mặt phẳng đứng.
S_n^k	Quay với độ bội k quanh trục một góc $2\pi/n$ với phản chiếu tiếp trong mặt phẳng vuông góc với trục quay.
i	Nghịch đảo trong tâm đối xứng.

Phép toán đối xứng cho phân tử là phép toán chuyển các hạt nhân phân tử vào vị trí không phân biệt với vị trí ban đầu. Các phép toán đối xứng thông thường đối với phân tử được dẫn trong bảng 6.1. Người ta đặt các phép toán đối xứng tương ứng với các toán tử E, C_n, σ, i, v.v... Tác dụng toán tử A lên đối tượng X sẽ nhận được đối tượng Y, được ghi dưới dạng $Y = AX$. Một toán tử, mà tác dụng của nó lên đối tượng tương đương với tác dụng của toán tử A lên chính đối tượng đó, còn tác dụng lên kết quả thì tương đương với tác dụng của toán tử

B, được gọi là tích số *BA* của các toán tử *B* và *A*. Trong trường hợp chung, *BA* không bằng *AB*.

Tổ hợp các phép toán đối xứng đối với phân tử tạo nên nhóm điểm đối xứng của phân tử. Nhóm điểm bậc *h* là tập hợp từ *h* phần tử, nó có các tính chất sau:

1) Tích số *AB* của hai phần tử bất kì của tập hợp thì thuộc về tập hợp đó;

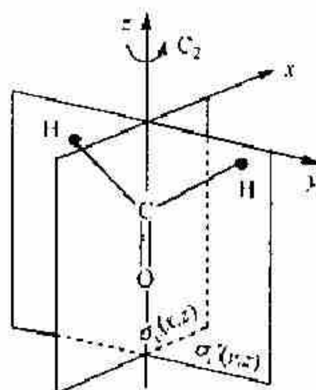
2) Tuân thủ định luật tập hợp của phép nhân, tức là $(AB)C = A(BC)$;

3) Trong nhóm tồn tại phần tử đơn vị *E* và đối với tất cả các phần tử của nhóm đều đúng với biểu thức $EA = AE = A$;

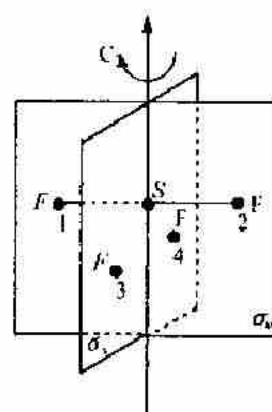
4) Mỗi phần tử A tương ứng với phần tử A^{-1}, gọi là phần tử đảo, và tuân theo biểu thức:

$$A^{-1}A = AA^{-1} = E.$$

Trong khi tìm kiếm các phần tử đối xứng, người ta thường mô tả như thế này, để cho trục bậc cao nhất trùng với trục *z*; nếu có một điểm mà trong đó các trục và các mặt phẳng giao nhau, thì người ta chọn điểm đó làm điểm khởi đầu của các tọa độ. Các nguyên tố đối xứng đối với phân tử formaldehyd O=C(H)H (hình 6.1) là sự quay quanh trục $z(C_2)$ một góc π, sự phản chiếu trong các mặt phẳng $xz(\sigma_v)$ và $yz(\sigma_v')$ và phép toán đồng nhất (*E*). Sự tác động của mỗi phép toán, trong số đó, dẫn đến sự phân bố các hạt nhân nguyên tử, mà sự phân bố đó tương đương với sự phân bố ban đầu. Tổ hợp các phần tử *E*, C_2, σ_v và σ_v' tạo nên nhóm điểm đối xứng C_{2v}.



Hình 6.1. Các phần tử đối xứng đối với phân tử formaldehyd



Hình 6.2. Các phần tử đối xứng của phân tử SF_4

Để xây dựng bảng nhân các phần tử của nhóm, chúng ta xét việc dựng nối tiếp hai phép toán đối xứng. Chẳng hạn, trong các phép toán đối xứng của nhóm điểm C_{2v} trong phân tử SF_4 (hình 6.2), thì các nguyên tử flor thay đổi vị trí theo bảng 6.2 khác với nguyên tử lưu huỳnh.

Từ bảng 6.2 có thể thấy rằng, việc tiến hành kế tiếp nhau các phép toán C_2 và σ_v cho cùng kết quả như phép toán σ_v', tức là $C_2\sigma_v = \sigma_v'$. Bằng cách tương tự có thể nhận được toàn bộ bảng nhân nhóm C_{2v} (xem bảng 6.3).

Bảng 6.2. Tác dụng của các phép toán đối xứng của nhóm C_{2v} lên phân tử SF_4

Các hàm ban đầu		p_x	p_y	p_z
Kết quả tác động của các toán tử	E	p_x	p_y	p_z
	C_2	$-p_x$	$-p_y$	p_z
	σ_v	p_x	$-p_y$	p_z
	σ_v'	$-p_x$	p_y	p_z

Bảng 6.3. Bảng nhân đối với nhóm đối xứng C_{2v}

Số nhân thứ nhất	Số nhân thứ hai			
	E	C_2	σ_v'	σ_v
E	E	C_2	σ_v'	σ_v
C_2	C_2	E	σ_v	σ_v'
σ_v'	σ_v'	σ_v	E	C_2
σ_v	σ_v	σ_v'	C_2	E

Ta xét việc biến đổi các quĩ hàm s, p_x, p_y, p_z dưới tác dụng của các phép toán đối xứng nhóm C_{2v}. Giả sử các quĩ hàm thuộc nguyên tử, mà hạt nhân của nó có các tọa độ Descartes (0, 0, 0). Khi đó phương trình đối với các hàm số s, p_x, p_y, p_z trong tọa độ Descartes và tọa độ cầu (hình 6.3) sẽ là:

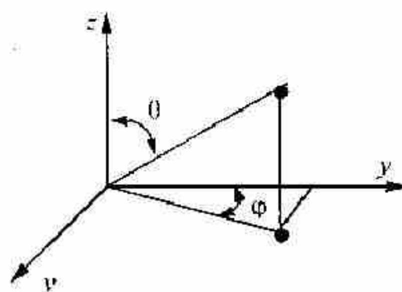
$$s = f_1(r), \qquad p_y = f_2(r)\sin\vartheta\sin\varphi = \frac{f_2(r)}{r}y,$$

$$p_x = f_2(r)\sin\vartheta\cos\varphi = \frac{f_2(r)}{r}x, \qquad p_z = f_2(r)\cos\vartheta = f_2\frac{f_2(r)}{r}z.$$

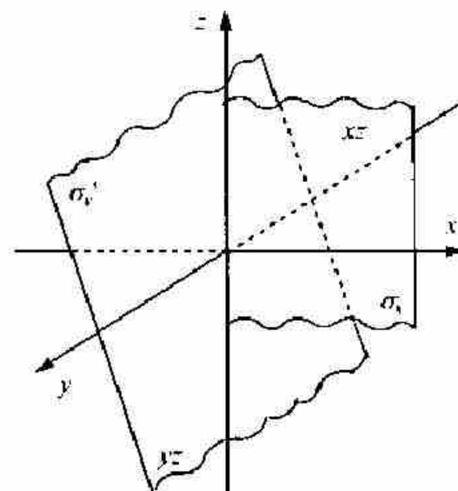
Nếu trục C_2 trùng với trục z, còn các mặt phẳng σ_v và σ_v' trùng với các mặt phẳng xz và yz tương ứng (hình 6.4), thì các tọa độ x, y, z của bất kì điểm nào cũng đều được tạo thành theo bảng 6.4.

Bảng 6.4. Sự biến đổi các tọa độ Descartes bằng các phần tử đối xứng C_{2v}

Vị trí ban đầu của toạ độ		x	y	z
Kết quả tác động của toán tử	E	x	y	z
	C_2	$-x$	$-y$	z
	σ_v	x	$-y$	z
	σ_v'	$-x$	y	z



Hình 6.3. Liên kết của các tọa độ Descartes và các tọa dộ cầu



Hình 6.4. Các phần tử đối xứng của nhóm C_{2v}

$$E_x = x;\quad C_2x = -x;\quad \sigma_vx = x;\quad \sigma_v'x = -x;$$

$$E_y = y;\quad C_2y = -y;\quad \sigma_vy = -y;\quad \sigma_v'y = y;$$

$$E_z = z;\quad C_2z = z;\quad \sigma_vy = z;\quad \sigma_v'z = z.$$

Đại lượng vector-bán kính của điểm $r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ và hàm s, chỉ phụ thuộc vào r, và khi có tác dụng của các phép toán đối xứng thì chúng không thay đổi, còn các hàm p_x, p_y và p_z bị biến đổi như các tọa độ x, y, và z.

Từ bảng 6.5 ta thấy rằng, từng hàm p tự biến đổi (với dấu "+" hoặc dấu "-"), nhưng không bị lẫn với các hàm khác.

Bảng 6.5. Biến đổi các hàm p bằng các phần tử của nhóm C_{2v}

Các hàm ban đầu		p_x	p_y	p_z
Kết quả tác động của các toán tử	E	p_x	p_y	p_z
	C_2	$-p_x$	$-p_y$	p_z
	σ_v	p_x	$-p_y$	p_z
	σ_v'	$-p_x$	p_y	p_z

Lí thuyết biểu diễn. Nếu các tọa độ Descartes (x_1, y_1, z_1) của một vài điểm do kết quả biến dôi đối xứng mà chuyển sang (x_2, y_2, z_2), thì các tọa độ mới đó là những hàm tuyến tính của x_1, y_1, z_1:

$$x_2 = a_{11}x_1 + a_{12}y_1 + a_{13}z_1;$$
$$y_2 = a_{21}x_1 + a_{22}y_1 + a_{23}z_1; \qquad (6.1)$$
$$z_2 = a_{31}y_1 + a_{32}y_1 + a_{33}z_1.$$

Bảng vuông

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

được tạo nên từ các hệ số a_{ij}, được gọi là ma trận biến đổi. Ma trận thứ nguyên $m \times n$ (m chỉ số dòng, n chỉ số cột) có thể được nhân với ma trận thứ nguyên $n \times N$. Kết quả sẽ là ma trận với thứ nguyên $m \times N$, phần tử c_{ij} của ma trận đó là tích số không thứ nguyên của dòng thứ i của ma trận thứ nhất với cột thứ j của ma trận thứ hai. Nếu $N = 1$, thì ma trận thứ hai – đó là vectơ từ n phần tử, còn kết quả - vectơ từ m phần tử. Trong trường hợp như thế hệ thống các phương trình (6.1) tương đương với phương trình ma trận

$$\begin{Bmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2 \end{Bmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \cdot \begin{Bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{Bmatrix}$$

Như thế, vectơ $\{x_2, y_2, z_2\}$thu được từ $\{x_1, y_1, z_1\}$hoặc bằng cách áp dụng cho nó một vài phép toán đối xứng, hoặc bằng phép nhân cho ma trận biến đổi. Ma trận đó gọi là sự biểu diễn của phép toán đối xứng trong cơ sở đã cho, cơ sở ở đây được hiểu là vecter biến đổi $\{x_1, y_1, z_1\}$. Các ma trận-biểu diễn là bình phương và có thứ nguyên bằng số phần tử cơ sở. Từ bảng 6.5, phép biểu diễn của các hàm p sẽ là: $C_2\{p_x, p_y, p_z\} = \{-p_x, -p_y, p_z\}$.

Vectơ-kết quả có thể ghi lại dưới dạng:

$$-p_x = -1 \cdot p_x + 0 \cdot p_y + 0 \cdot p_z$$
$$-p_y = 0 \cdot p_x + (-1) \cdot p_y + 0 \cdot p_z$$
$$p_z = 0 \cdot p_x + 0 \cdot p_y + 1 \cdot p_z$$

Từ đây ta thấy, ma trận-biểu diễn của phép toán C_2 trong cơ sở của các hàm p sẽ là:

$$\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & +1 \end{pmatrix}$$

Đối với các phép biến đổi khác của nhóm C_{2v} cần phải nhân cơ sở của các hàm p từ trái qua cho các ma trận sau:

$$\overset{E}{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad \overset{C_2}{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad \overset{\sigma_v}{\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}} \quad \overset{\sigma_v'}{\begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}}$$

Nhóm các ma trận, mà tác động của chúng lên cơ sở từ các hàm đã cho (ví dụ, từ các hàm p) trùng khớp với tác động của các phần tử đối xứng lên cùng cơ sở đó, được gọi là phép biểu diễn của nhóm điểm đối xứng trong cơ sở đã cho. Bảng nhân các phần tử đối xứng của nhóm C_{2v} (bảng 6.3) đúng đối với các phần tử đối xứng và các phép biểu diễn-ma trận của chúng. Một bộ gồm bốn ma trận E, C_2, σ_v, σ_v' tạo nên phép biểu diễn của nhóm C_{2v} trong cơ sở của các hàm p. Có thể nhận được phép biểu diễn của nhóm C_{2v} trong cơ sở của năm hàm d. Trong bảng 6.6 cho thấy phép biểu diễn của các hàm d dưới tác động của các phép toán đối xứng của nhóm C_{2v}.

Thứ nguyên và dạng của các ma trận-các phép biểu diễn phụ thuộc vào sự lựa chọn cơ sở. Tổ hợp các phần tử cơ sở, mà các số hạng của nó được biến đổi trong hàm số của các phần tử chỉ bằng tổ hợp đó, có thể tự trở thành cơ sở của phép biểu diễn. Quá trình khai triển cơ sở thành các cơ sở có thứ nguyên thấp hơn được gọi là cơ sở của phép qui đổi. Phép qui đổi được kết thúc nếu như các cơ sở nhận được không bị qui đổi tiếp; khi đó các cơ sở nhận được được gọi là các cơ sở không khả qui. Các phép biểu diễn không khả qui của nhóm đối xứng tương ứng với các cơ sở không khả qui đó.

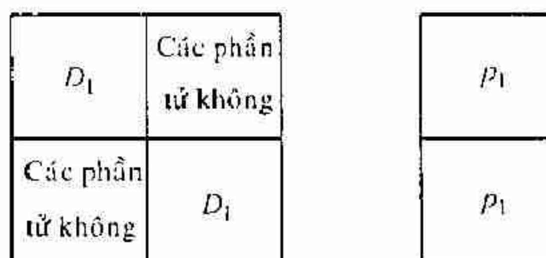
Bảng 6.6. Phép biểu diễn của các hàm d của nhóm C_{2v}

Các lớp phần tử đối xứng		Các kết quả tác dụng của một trong các toán tử của lớp									
		E	$8C_3$	$6C_2^*$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$6C_4$
Các phần tử cơ sở	σ_1	σ_1	σ_4	σ_6	σ_1	σ_6	σ_6	σ_5	σ_6	σ_1	σ_1
	σ_2	σ_2	σ_3	σ_3	σ_4	σ_4	σ_3	σ_6	σ_2	σ_6	σ_3
	σ_3	σ_3	σ_6	σ_2	σ_6	σ_5	σ_4	σ_6	[illegible]	σ_3	σ_4
	σ_4	σ_4	σ_6	σ_5	σ_2	σ_2	σ_6	σ_3	σ_4	σ_2	σ_6
	σ_5	σ_5	σ_1	σ_1	σ_3	σ_1	σ_2	σ_6	σ_5	σ_2	σ_2
	σ_6	σ_6	σ_2	σ_1	σ_6	σ_1	σ_1	σ_4	σ_1	σ_6	σ_6
Đặc tính X	$\|\sigma\|$	6	0	0	2	0	0	0	4	2	2

Các ma trận biến dổi của nhóm C_{2v} trong cơ sở của các hàm d có dạng:

$$E:\ \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix} \qquad C_2:\ \begin{matrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix} \qquad \sigma_v:\ \begin{matrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix} \qquad \sigma_v':\ \begin{matrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{matrix}$$

Về nguyên tắc, khi khai triển phép biểu diễn khả qui thành không khả qui, bắt buộc phải sơ bộ làm cho cơ sở biến đổi tuyến tính sao cho các ma trận-phép biểu diễn đối với cơ sở mới có được cấu trúc khối (quasi-diagonal). Người ta qui đổi ma trận như thế, sau khi làm nổi bật các khối riêng biệt, ví dụ, các ma trận D_1 và D_2, tương ứng với các phép biểu diễn không khả qui p_1 và p_2 (xem hình 6.5). Nếu tất cả các ma trận-phép biểu diễn chéo nhau, thì người ta phân chia chúng thành các khối có thứ nguyên đơn vị, tức là mỗi phần tử cơ sở là một cơ sở của phép biểu diễn không khả qui.



Hình 6.5. Cấu trúc khối của các ma trận-phép biểu diễn

Hãy xem các phép biểu diễn của nhóm C_{2v} trong cơ sở của các hàm *p* và *d*. Các ma trận tương ứng chéo nhau. Các phần tử chéo phân bố giống nhau, ví dụ, bốn ma trận đơn vị, được đánh dấu bằng các hình vuông, tạo thành các phép biểu diễn không khả qui. Phép biểu diễn khả qui của nhóm C_{2v} trong cơ sở của các hàm *p* bị tách thành ba phép biểu diễn không khả qui: {1, -1, 1, -1}; {1, -1, -1, 1}; {1, 1, 1, 1}, còn trong cơ sở của các hàm *d* thì thành bốn phép biểu diễn không khả qui: {1, 1, -1, -1}; {1, -1, 1, -1}; {1, -1, -1, 1}; {1, 1, 1, 1}. Phép biểu diễn cuối cùng trong số đó được lặp lại hai lần.

Đối với nhóm C_{2v} chỉ tồn tại bốn bộ ma trận với thứ nguyên 1×1, tức là bốn phép biểu diễn không khả qui kiểu A_1, A_2, B_1, B_2 (bảng 6.7).

Bảng 6.7. Các ma trận, là những phép biểu diễn không khả qui của nhóm điểm đối xứng C_{2v}

Phép biểu diễn	Các phần tử đối xứng				Các cơ sở của các phép biểu diễn tương ứng
	E	C_2	σ_v	σ_v'	
A_1	(1)	(1)	(1)	(1)	p_z, $d_{x^2-y^2}$ d_{z^2}
A_2	(1)	(1)	(-1)	(-1)	d_{xy}
B_1	(1)	(-1)	(1)	(-1)	p_x, d_{xz}
B_2	(1)	(-1)	(-1)	(1)	p_y, d_{yz}

Trong những trường hợp phức tạp, việc qui đổi các phép biểu diễn sẽ được dễ dàng hơn nhiều nhờ sử dụng các bảng đặc tính. Tổng các phần tử chéo của ma trận được gọi là đặc tính của nó, vì vậy các đặc tính sau đây sẽ tương ứng với các ma trận-phép biểu diễn của nhóm C_{2v} trong cơ sở của các hàm *p*:

$$X_E = 3;\ X_{C_2} = -1;\ X_{\sigma_v} = 1;\ X_{\sigma_v'} = 1,$$

còn trong cơ sở của các hàm *d* thì

$$X_E = 5;\ X_{C_2} = -1;\ X_{\sigma_v} = 1; X_{\sigma_v'} = 1.$$

Đặc tính của ma trận của phép biểu diễn khả qui cần phải bằng tổng các đặc tính của các ma trận của phép biểu diễn không khả qui. Các hệ số, chỉ rõ các phép biểu diễn không khả qui được chứa đựng bao nhiêu lần trong phép biểu diễn khả qui A_1, A_2, B_1, B_2 đã cho, được kí hiệu là k_1, k_2, k_3 và k_4 tương ứng. Sau đó lập và giải hệ phương trình đại số tuyến tính, tìm ra các giá trị k_1, v.v... Đối với cơ sở *d*, các đặc tính của phép biểu diễn khả qui được dẫn trong bảng 6.7. Sau khi sử

dụng các đặc tính của phép biểu diễn không khả qui từ bảng 6.8 ta nhận được các phương trình:

đối với E $5 = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$ (1)

đối với C_2 $1 = k_1 + k_2 - k_3 - k_4$ (2)

đối với σ_v $1 = k_1 - k_2 + k_3 - k_4$ (3)

đối với σ_v' $1 = k_1 - k_2 - k_3 + k_4$ (4)

Tổng của các phương trình (1) – (4) là $8 = 4k_1$, từ đây $k_1 = 2$. Lấy tổng của các phương trình (1) và (2) ta có $6 = 2(k_1 + k_2)$, từ đây $k_2 = 1$. Cộng các phương trình (1) và (3) cho kết quả $6 = 2(k_1 + k_3)$, từ đây $k_3 = 1$. Tổng của các phương trình (1) và (4) là $6 = 2(k_1 + k_4)$, từ đây $k_4 = 1$. Như thế, cơ sở d bị tách ra thành $2A_1 + A_2 + B_1 + B_2$.

Các đặc tính của phép biểu diễn không khả qui của các nhóm điểm O_h, C_{4v}, D_{4h}, D_{4d} và T_d được dẫn trong bảng 6.8 và trong bảng 6.9. Các chữ cái x, y và z cho biết bản thân các tọa độ bị biến đổi theo phép biểu diễn nào.

Bảng 6.8. Các lớp phần tử đối xứng và các đặc tính của phép biểu diễn không khả qui của nhóm điểm O_h

O_h	E	$8C_3$	$6C_2^*$	$6C_4$	$3C_4^2=3C_2$	$S_2 = i$	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$
A_{1g}	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
A_{1u}	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2g}	+1	+1	-1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1
A_{2u}	+1	+1	-1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
E_g	+2	-1	0	0	+2	+2	0	-1	+2	0
E_u	+2	-1	0	0	+2	-2	0	+1	-2	0
T_{1g}	+3	0	-1	+1	-1	+3	+1	0	-1	-1
T_{1u}	+3	0	-1	+1	-1	-3	-1	0	+1	+1
T_{2g}	+3	0	+1	-1	-1	+3	-1	0	-1	+1
T_{2u}	+3	0	+1	-1	-1	-3	+1	0	+1	-1

Việc phân loại các phép biểu diễn không khả qui và kí hiệu bằng chữ đối với chúng được thực hiện như sau: nếu đối với bất kì phần tử đối xứng bất kì nào mà đặc trưng của phép biểu diễn không khả qui bằng 1, thì ta sẽ gọi nó là phần tử đối xứng tương ứng với phần tử đó; ở những phần tử mà những phép biểu diễn không khả qui có đặc trưng bằng -1, thì được gọi là những phần tử phản đối xứng. Phép biểu diễn không khả qui, mà cơ sở của nó gồm m phần tử, có thứ nguyên là m,

tức là nó bị suy biến *m* lần. Các phép biểu diễn không kha qui với thứ nguyên 1 được gọi là phép biểu diễn không suy biến.

Bảng 6.9. Các đặc tính của các phép biểu diễn không khả qui của các nhóm điểm

		E	C_2	$2C_4$	$2\sigma_v$	$2\sigma_v$
Nhóm C_{4v}	A_1, z	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	-1	-1
	B_1	1	1	-1	1	-1
	B_2	1	1	-1	-1	1
	E, x, y	2	-2	0	0	0

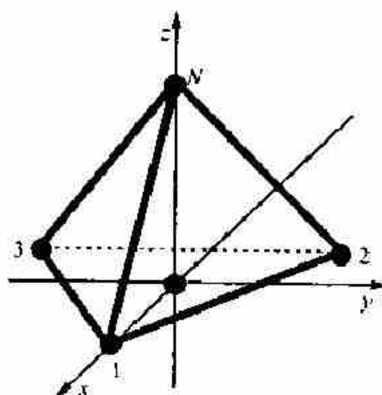
		E	$2C_4$	C_2	$2C_2$	$2C_2''$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$
Nhóm D_{4h}	A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
	B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1
	B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1
	E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0
	A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
	A_{2u},	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
	z	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
	B_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
	B_{2u}	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0
	E_u,										
	x, y										

		E	$2S_8$	$2C_4$	$2S_8^3$	C_2	$4C_2'$	$4\sigma_d$
Nhóm D_{4d}	A_1	1	1	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	1	1	-1	-1
	B_1	1	-1	1	-1	1	1	-1
	B_2, z	1	-1	1	-1	1	-1	1
	E_1,	2	$\sqrt{2}$	0	$-\sqrt{2}$	-2	0	0
	x, y	2	0	-2	0	2	0	0
	E_2	2	$-\sqrt{2}$	0	$\sqrt{2}$	-2	0	0
	E_3							

		E	$8C_3$	$6C_2$	$6\sigma_d$	$6S_4$
Nhóm T_d	A_1	1	1	1	1	1
	A_2	1	1	1	-1	-1
	E	2	-1	2	0	0
	T_2, x,	3	0	-1	1	-1
	y, z	3	0	-1	-1	1
	T_1					

Kí hiệu A biểu thị phép biểu diễn không khả qui không suy biến, đối xứng so với trục chính, còn kí hiệu B – phản đối xứng. Các kí hiệu E và T biểu thị các phép biểu diễn suy biến hai lần và ba lần. Nếu phân tử có tâm nghịch đảo, thì chỉ số dưới g dùng để biểu thị sự đối xứng (+1), còn chỉ số u – sự phản đối xứng (-1) đối với nó. Các chỉ số 1 và 2 cho thấy sự phân bố đối xứng và phản đối xứng đối với các trục quay khác (đặc biệt đối với trục bậc hai, thì vuông góc với trục chính). Nếu không có các trục khác, thì các chỉ số liên quan đến sự đối xứng đối với mặt phẳng σ_v. Sự đối xứng và phản đối xứng đối với mặt phẳng đối xứng ngang σ_h được biểu thị bằng một hoặc hai vạch bên trên. Các chữ nhỏ a, b, e, t biểu thị tổ hợp các hàm số, được biến đổi theo các phép biểu diễn kiểu A, B, E, T.

Những phần tử đối xứng với các đặc trưng giống nhau có thể được thống nhất vào các lớp. Ta xem, ví dụ, việc biến đổi các hàm p của nguyên tử nitơ trong phân tử NH_3 dưới ảnh hưởng của các phần tử đối xứng của nhóm C_{3v} (hình 6.5). Các phần tử đối xứng của nhóm C_{3v} được viết dưới dạng E, $2C_3$, $3\sigma_v$, tức là hai lần quay chung quanh trục bậc ba C_3^1 và C_2^3 (120 và 240°) được thống nhất vào một lớp $2C_3$, còn các phản xạ trong ba mặt phẳng thẳng đứng của đối xứng σ_v – vào lớp $3\sigma_v$.



Hình 6.5. Sự phân bố của phân tử amoniac đối với các trục tọa độ

Tác động của phép toán C_3^k lên cơ sở $\{x, y, z\}$ được biểu diễn thông qua biểu thức đối với vectơ $\{x', y', z'\}$, xuất hiện khi quay cơ sở chung quanh trục z một góc φ:

$$x' = x\cos\varphi - y\sin\varphi,$$
$$y' = x\sin\varphi + y\cos\varphi,$$
$$z' = z$$

Thay $\varphi = 120^\circ$ và $\varphi = 240^\circ$ vào các phương trình trên ta nhận được ba ma trận đầu tiên của các phép biểu diễn khả qui của nhóm C_{3v} trong cơ sở của các hàm p:

$$E \quad \left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \qquad C_3^1 \quad \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & -\frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right) \qquad C_3^2 \quad \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} & -\frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right)$$

Để nhận được các ma trận còn lại ta lưu ý rằng, việc phản xạ trong mặt phẳng xz (σ_v') dẫn đến biểu thức $x' = x$, $y' = -y'$, $z' = z$, tức là đến ma trận

$$\left(\begin{array}{cc|c} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right)$$

còn $\sigma_v'' = C_3^1\sigma_v'$ và $\sigma_v''' = C_3^2\sigma_v'$. Các ma trận của các phần tử đó có dạng:

$$\text{đối với } \sigma_v'' \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right); \qquad \text{đối với } \sigma_v''' \left(\begin{array}{cc|c} -\frac{1}{2} & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 \\ \frac{\sqrt{3}}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ \hline 0 & 0 & 1 \end{array}\right)$$

Đặc tính của các ma trận của một lớp hiển nhiên là giống nhau: đối với E thì $X = 3$; đối với C_3^1 và C_3^2 thì $X = 0$; đối với tất cả σ_v thì $X = 1$. Phương pháp qui đổi cơ sở của các tọa độ được chỉ rõ bằng các ô vuông trong các ma trận của các phép biểu diễn khả qui. Cơ sở của các tọa độ bị tách thành cơ sở $\{x, y\}$, được biến đổi theo phép biến đổi không khả qui suy biến hai lần E, và cơ sở $\{z\}$, được biến đổi theo phép biểu diễn không khả qui A.

Cơ sở của các hàm p cũng dẫn đến cùng cơ sở các tọa độ: nó bị phân tách thành cơ sở $\{p_x, p_y\}$ và cơ sở $\{p_z\}$, tức là phân mức p suy

biến ba lần trong trường đối xứng C_{3v} bị tách thành quĩ hàm a_1 và hai quĩ hàm e suy biến:

nguyên tử tự do	nguyên tử trong trường với đối xứng C_{3v}
p_x p_y p_z	p_x p_y e
	p_z a_1
s	s

Các đặc tính của phép biểu diễn không khả qui của nhóm C_{3v}

	E	C_3^1	s_v'
A_1	1	1	1
A_2	1	1	- 1
E	2	- 1	0

cho phép khẳng định tính đúng đắn của sự khai triển đã được thực hiện của cơ sở p:

$X(E) = 2$	- 1	0
+ $X(A_1) = 1$	1	1
$X\{p_x, p_y, p_z\} = 3$	0	1

Ta sẽ tìm thấy các tính chất của phép biểu diễn khả qui của nhóm C_{3v} trong cơ sở của các hàm d. Để làm việc đó, chỉ cần thực hiện theo một phép biến đổi các hàm d trong từng lớp (để cho thuận tiện, chúng ta bỏ qua kí hiệu d), ví dụ:

$$C_3^1(xy) = C_3^1(x)C_3^1(y) = \left(-\frac{1}{2}x - \frac{\sqrt{3}}{2}y\right)\left(\frac{\sqrt{3}}{2}x - \frac{1}{2}y\right) = -\frac{1}{2}xy - \frac{\sqrt{3}}{4}\left(x^2 - y^2\right)$$

Hệ số - $\frac{1}{2}$, xuất hiện trước xy khi biến đổi đại lượng này, là một phần tử chéo, và khi tính toán đặc tính, nó được lấy tổng số với các hệ số đứng trước các hàm khác trong biểu thức đối với việc biến đổi chúng. Vì thế mà đặc tính của phép biểu diễn khả qui đối với C_3^1 bằng

$$1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = -1$$

Các hàm ban đầu	Kết quả tác động của các toán tử		
	E	C_3^1	σ_v^1
$3z^2 - r^2$	$3z^2 - r^2$	$3z^2 - r^2$	$3z^2 - r^2$
xz	xz	$-\frac{1}{2}xz + \frac{\sqrt{3}}{2}yz$	xz
yz	yz	$\frac{\sqrt{3}}{2}xz - \frac{1}{2}yz$	$-yz$
xy	xy	$-\frac{1}{2}xy - \frac{\sqrt{3}}{4}(x^2 - y^2)$	$-xy$
$x^2 - y^2$	$x^2 - y^2$	$\sqrt{3}xy - \frac{1}{2}(x^2 - y^2)$	$x^2 - y^2$

Tương tự như thế, trong cơ sở của các hàm d đối với toán tử E thì đặc tính của phép biểu diễn khả qui bằng 5, còn đối với các toán tử lớp σ_v thì bằng +1. Đối với việc qui đổi cơ sở của các hàm d chúng ta phải sử dụng thêm một phương pháp khai triển phép biểu diễn khả qui thành phép biểu diễn không khả qui. Chúng ta đưa vào khái niệm vectơ các đặc tính, ở đó có bao nhiêu phần tử, thì có bấy nhiêu lớp trong nhóm. Mỗi phần tử của vectơ đó bằng tích số của đặc tính của lớp nhân cho căn bậc hai của tỉ số giữa số phần tử trong lớp đó với bậc của nhóm h, tức là vectơ đặc tính của phép biểu diễn khả qui của cơ sở d

$$\vec{X} = \left\{5 \times \sqrt{\frac{1}{6}}; -1 \times \sqrt{\frac{2}{6}}; 1 \times \sqrt{\frac{3}{6}}\right\};$$

còn các vectơ đặc tính của phép biểu diễn không khả qui, thì như sau:

$$\vec{X}_{A_1} = \left\{1 \times \sqrt{\frac{1}{6}}; 1 \times \sqrt{\frac{2}{6}}; 1 \times \sqrt{\frac{3}{6}}\right\};$$

$$\vec{X}_{A_2} = \left\{1 \times \sqrt{\frac{1}{6}}; 1 \times \sqrt{\frac{2}{6}}; -1 \times \sqrt{\frac{3}{6}}\right\};$$

$$\vec{X}_E = \left\{2 \times \sqrt{\frac{1}{6}}; -1 \times \sqrt{\frac{2}{6}}; 0\right\}.$$

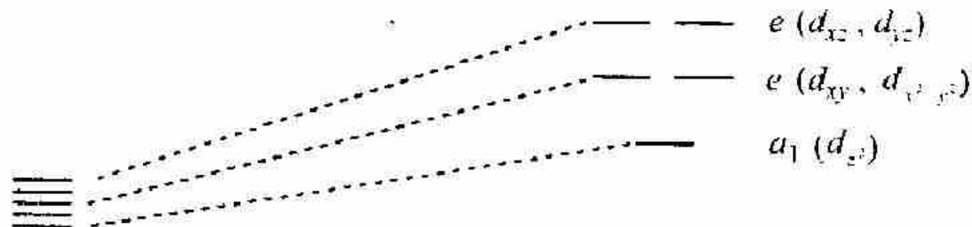
Tích vô hướng của $\vec{X}$ nhân với vectơ các đặc tính của phép biểu diễn không khả qui cho thấy, có bao nhiêu lần phép biểu diễn không khả qui đi vào phép biểu diễn khả qui:

$$\vec{X}\vec{X}_{A_1} = \frac{5}{6} - \frac{2}{3} + \frac{3}{6} = 1,$$

$$\vec{X}\vec{X}_{t_2} = \frac{5}{6} - \frac{2}{6} - \frac{3}{6} = 0.$$

$$\vec{X}\vec{X}_{F} = \frac{10}{6} + \frac{2}{6} + 0 = 2.$$

Từ đây suy ra, cơ sở của các hàm d trong trường đối xứng C_{3v} bị khai triển thành ba phép biểu diễn không khả qui: một phép theo kiểu A_1 và hai phép theo kiểu E. Thêm vào đó, hàm d_{z^2} là cơ sở của phép biểu diễn một chiều A_1, còn các hàm còn lại là các cơ sở của các phép biểu diễn hai chiều:



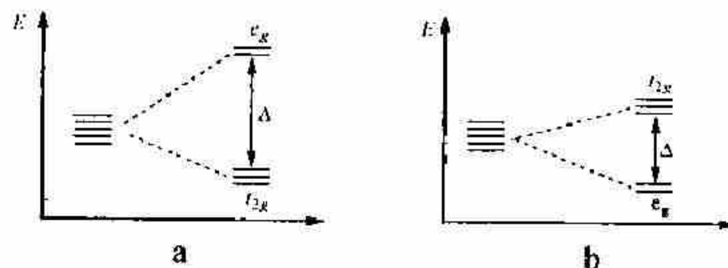
II. THUYẾT TRƯỜNG TINH THỂ

Trong trường bát diện phép biểu diễn A_{1g} bị cảm ứng bởi quĩ hàm s; T_{1u} – bởi các quĩ hàm p_x, p_y và p_z; T_{2g} – bởi các d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} và phép biểu diễn E_g – bởi các quĩ hàm d_{z^2} và $d_{x^2-y^2}$ của nguyên tử trung tâm.

Cơ sở từ năm quĩ hàm d được khai triển thành hai phép biểu diễn không khả qui E_g và T_{2g}. Căn cứ vào hai phép biểu diễn không khả qui này mà các quĩ hàm được phân loại như sau:

$$t_{2g}\ \{d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}\},$$

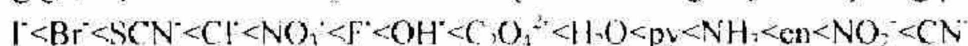
$$e_g\ \{d_{z^2}, d_{x^2-y^2}\}.$$



Hình 6.6. Sự tách phân nhóm d trong trường đối xứng O_h (a) và T_d (b)

Trong trường các phối tử, phân mức d bị tách ra (hình 6.6). Đại lượng tách mức đó được đo bằng hiệu số năng lượng Δ giữa các quĩ

hàm e_g và t_{2g} và được xác định bằng các phương pháp quang phổ học. Đại lượng Δ có thể được xác định theo năng lượng cần cho việc chuyển điện tử từ mức này sang mức khác*. Chẳng hạn, đối với phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ thì việc chuyển điện tử d duy nhất từ mức t_{2g} sang mức e_g tương ứng với dải hấp thu ở gần 5.000 Å (Δ ≈ 20.000 cm^{-1}). Thường thì các giá trị Δ phân bố giữa 10.000 và 30.000cm^{-1}. Căn cứ vào sự tăng giá trị của Δ có thể phân bố các phối tử trong dãy hóa quang phổ:



$I^- < Br^- < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < py < NH_3 < en < NO_2^- < CN^-$

dãy này hầu như không phụ thuộc vào ion kim loại và hình học của phức chất. Các phối tử sắp xếp trong dãy hóa quang phổ theo trật tự tăng lực trường tinh thể của chúng. Nếu năng lượng của năm quĩ hàm d suy biến bằng $5E(d)$, thì sau khi tách trong trường bát diện sẽ là:

$$5E(d) = 2E(e_g) + 3E(t_{2g}) \qquad (6.1)$$

$$\Delta = E(e_g) - E(t_{2g}). \qquad (6.2)$$

Sau khi nhân (6.2) với ba và sau khi cộng (6.1) và (6.2) ta được:

$$E(e_g) - E(d) = \frac{3}{5}\Delta = 0{,}6\Delta\,;$$

sau khi nhân (6.2) cho hai và trừ (6.1) cho (6.2) ta nhận được:

$$E(t_{2g}) - E(d) = -\frac{2}{5}\Delta = -0{,}4\,\Delta,$$

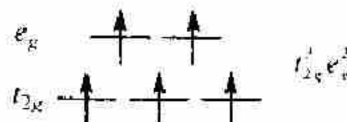
ở đây 0,6 Δ và -0,4 Δ là gia số đối với năng lượng $E(d)$ sau khi tách.

Thang năng lượng được chọn sao cho gốc của tính toán là $E(d)$ – vị trí tâm trọng lực của tất cả năm quĩ hàm d vẫn không thay đổi dưới tác động của trường phối tử. Trong đối xứng bát diện các quĩ hàm e_g bị nâng lên 0,6 Δ, còn các quĩ hàm t_{2g} được hạ xuống 0,4 Δ. Vì vậy, nếu một điện tử d lọt vào quĩ hàm t_{2g}, thì phức chất trở nên ổn định hơn đến 0,4 Δ, so với mô hình tĩnh điện giản đơn. Năng lượng bổ sung đó được gọi là năng lượng ổn định bằng trường tinh thể (NÔTT). Có thể tính được NÔTT bằng cách thêm 0,4 Δ cho mỗi điện tử chiếm giữ quĩ hàm t_{2g}, và trừ đi 0,6 Δ cho mỗi điện tử chiếm giữ quĩ hàm e_g, tức là nếu mật độ của phân mức d là $t_{2g}^q e_g^p$, thì:

$$\text{NÔTT} = -\frac{\Delta}{5}(2q - 3p).$$

* Vì năng lượng của lượng tử tỉ lệ với tần số hoặc số sóng, thể hiện bằng cm^{-1}, nên người ta thường thể hiện năng lượng trong quang phổ học qua cm^{-1}.

Tại các giá trị không lớn của Δ (trường yếu) các điện tử (trước đây ở trạng thái cơ bản) chiếm các quĩ hàm theo cùng một nguyên tắc, tựa như Δ = 0. Trong các phức cao-spin năm điện tử *d* được phân bố như sau: mỗi điện tử chiếm một quĩ hàm, với spin song song với nhau:

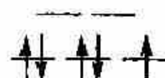


và NÔTT = 3 · 0,4 Δ – 2 · 0,6 Δ = 0. NÔTT đối với trường yếu được dẫn trong bảng 6.10.

Bảng 6.10. Năng lượng ổn định của các phức bát diện bằng trường tinh thể yếu

Số điện tử *d*	Cấu hình điện tử	NÔTT
1	$t_{2g}^1 e_g^0$	- 2/5
2	$t_{2g}^2 e_g^0$	- 4/5
3	$t_{2g}^3 e_g^0$	- 6/5
4	$t_{2g}^3 e_g^1$	- 3/5
5	$t_{2g}^3 e_g^2$	0
6	$t_{2g}^4 e_g^2$	- 2/5
7	$t_{2g}^5 e_g^2$	- 4/5
8	$t_{2g}^6 e_g^2$	- 6/5
9	$t_{2g}^6 e_g^3$	- 3/5
10	$t_{2g}^6 e_g^4$	0

Tại các giá trị lớn của Δ (trường mạnh) thì năm điện tử (trước đây trong trạng thái cơ bản) cho phức thấp-spin, với cấu hình $t_{2g}^5 e_g^0$

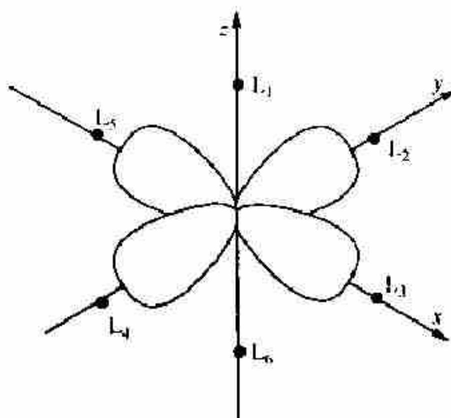


và NÔTT = 5 · 0,4 Δ – 0 = 2 Δ.

Tùy thuộc vào sự phân bố của phối tử trong dãy hóa quang phổ, mà ở cùng một ion trung tâm cả phức cao-spin lẫn phức thấp-spin đều có thể được tạo thành. Chẳng hạn, phức CoF_6^{3-} là cao-spin (4 điện tử lẻ đôi), còn phức $Co(NH_3)_6^{3+}$ là thấp-spin và nghịch từ, tức là tương

ứng với dãy hóa quang phổ, việc tách mức do NH_3 gây nên lớn hơn là F^-.

Ở các phức cao-spin của $Cr^{2+}(d^4)$ và ở các phức của $Cu^{2+}(d^9)$ quan sát thấy sự biến dạng tứ giác của bát diện. Ở trạng thái điện tử cơ bản của các ion đó ($t_{2g}^3 e_g^1$ và $t_{2g}^6 e_g^3$) các quĩ hàm t_{2g} được các điện tử lấp đầy như nhau, nhưng chỉ có một quĩ hàm e_g (hoặc là $d_{x^2-y^2}$ hoặc là d_{z^2}) bị một điện tử (ở Cr^{2+}) hoặc lỗ hổng (ở Cu^{2+}) chiếm giữ. Nếu điện tử có trên quĩ hàm $d_{x^2-y^2}$ (hình 6.7), thì các phối tử L_2, L_3, L_4, L_5 phải chịu lực đẩy mạnh hơn từ phía điện tử *d* và phân bố trên khoảng cách lớn hơn đến ion trung tâm, so với L_1 và L_6. Thay vì khối bát diện đều là khối bát diện rút ngắn. Ngược lại, nếu quĩ hàm bị lỗ hổng chiếm giữ, thì khối bát diện kéo dài được tạo thành. Như vậy, sự biến dạng của phức chất xóa bỏ sự suy biến của các quĩ hàm *d* và giảm năng lượng của một trong các quĩ hàm đó (d_{z^2}). Việc tăng Δ khi hiệu ứng Jahn – Teller trong các hệ d^4 và d^9 do sự đến gần ion trung tâm của một bộ phận các phối tử gây nên. Độ bền bổ sung của các hệ đó được gọi là năng lượng ổn định Jahn – Teller.

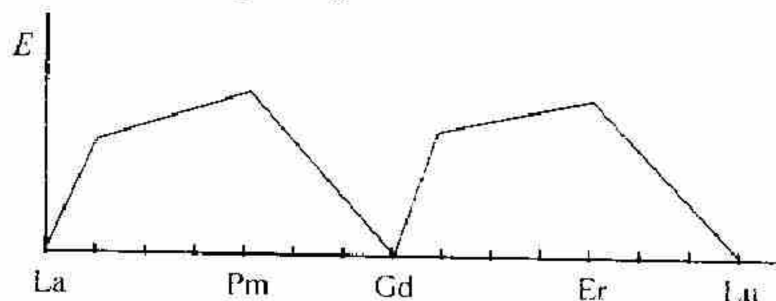


Hình 6.7. Sự xuất hiện của đối xứng nội trong phức bát diện

Đối xứng nội có thể xuất hiện trong các phức cao-spin bát diện với cấu hình điện tử của ion trung tâm d^1, d^2, d^4, d^6, d^7, d^9 và trong các phức thấp-spin bát diện với cấu hình d^1, d^2, d^4, d^5, d^7, d^9.

Thuyết trường tinh thể giải thích tốt sự xuất hiện của các ion nguyên tố đất hiếm, vì liên kết hóa học trong các phức của các ion đó chủ yếu là liên kết ion (vỏ ngoài $5s^2p^6$ che chắn các quĩ hàm 4*f*, làm cho chúng trở nên kém hiệu quả đối với việc tạo thành các liên kết σ và π). Dưới ảnh hưởng của trường tĩnh điện của các phối tử, sự suy

biến bảy lần của phân mức *f* bị loại bỏ một phần hoặc toàn bộ. Trên hình 6.8 thể hiện sự thay đổi của NÔTT trong dãy các nguyên tố đất hiếm với việc phân bố bát diện của các phối tử. Cực đại của NÔTT rơi vào các nguyên tố với 4 và 11 điện tử (Pm, Er). Đối với La, Gd và Lu năng lượng ổn định bằng không.



Hình 6.8. Sự phụ thuộc của năng lượng ổn định trong trường bát diện vào số thứ tự nguyên tử của nguyên tố đất hiếm

Thành tựu lớn của thuyết trường tinh thể là giải thích được màu và các tính chất từ của các hợp chất phức. Khi xem xét định tính các phổ của hợp chất phức, cần phải phân biệt các nhóm dải hấp thu sau đây:

1) Các dải hấp thu mạnh, tương ứng với các bước chuyển điện tử được phép (hệ số tắt phân tử $\varepsilon \approx 10^3 - 10^5$);

2) Các dải hấp thu yếu ($\varepsilon \approx 10 - 100$), quan sát thấy ở các phức của các cation *d* và *f*. Các dải này liên quan tới các bước chuyển nội cấu hình ($d - d$ hoặc $f - f$), bị cấm theo Laporte trong phép tính gần đúng thứ nhất và có thể được quan sát thấy chỉ như các bước chuyển hỗn hợp dao động-điện tử hoặc có thể là những bước chuyển gọi là tứ cực;

3) Các dải hấp thu rất yếu ($\varepsilon \approx 0{,}01 - 1$), liên quan đến các bước chuyển bị cấm giữa các hạng (term) của độ bội khác nhau, tức là giữa các trạng thái của ion phức, những trạng thái phân biệt nhau bằng spin. Việc kết hợp bước chuyển điện tử thuần túy với các quá trình thứ yếu khác nhau gây nên sự vi phạm điều cấm.

Trong số các dải hấp thu mạnh người ta chú ý đến các dải *Rydberg* của nhiễu loạn nguyên tử trung tâm, những dải liên quan đến sự thay đổi số lượng tử chính và phụ, ví dụ $3d^n \rightarrow 3d^{n-1}4s^1$. Chúng tương tự như các đường nhiễu của ion cô lập hoặc của nguyên tử, với một điểm khác biệt là khi tạo phức thì sơ đồ các mức năng lượng bị thay đổi. Năng lượng của những bước chuyển như thế là khá lớn, vì thế sự hấp thu liên quan đến chúng được quan sát thấy ở trong vùng tử

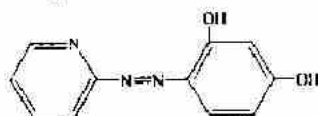
ngoại xa, còn ảnh hưởng của phối tử đến tần số hấp thu thường là nhỏ. Các dải *nội phối tử*, liên quan đến sự thay đổi cấu trúc điện tử của phối tử và gần với các dải hấp thu của phối tử tự do, cũng thật mạnh. Trong phổ của các phức, tạo bởi các cation với vỏ điện tử ngoài cùng kiểu s^2p^6 (và ở mức độ nào đó là $s^2p^6d^{10}$), thường chỉ có các dải nội phối tử và Rydberg, vì vậy mà màu của những phức như thế trùng với màu của phối tử. Chẳng hạn, cam xylen (xylene orange – H_6L), dùng làm chất chỉ thị* kim loại crom khi chuẩn độ tạo phức, cho các phức màu tím ScH_2L^-, từ ion H_2L^{4-} cũng có màu tím. Sở dĩ có được sự tạo thành những phức như thế, trên nền thuốc thử, là do các phối tử tự do H_2L^{4-} ở pH 6 bị proton hóa đến các anion màu vàng H_3L^{3-}, H_4L^{2-}, v.v..., khi đó thì phức chất bị phân hủy chỉ ở pH < 2.

Kiểu thứ ba của các dải hấp thu mạnh là các dải *chuyển điện tích*, chịu trách nhiệm về việc chuyển điện tử từ quĩ hàm định vị chủ yếu trên phối tử, đến quĩ hàm định vị chủ yếu trên nguyên tử trung tâm hoặc ngược lại. Những bước chuyển loại như thế có thể được xem như các quá trình oxi hóa-khử nội phân tử. Chúng đặc biệt đặc trưng cho các phức của các nguyên tử trung tâm có vài bậc oxi hóa.

Các ion-halogenua có liên quan đến các phối tử cho điện tử. Cường độ và độ dài sóng của các dải chuyển điện tích tăng lên trong dãy $Cl^- < Br^- < I^-$. Các bước chuyển kiểu này tương ứng với các dải mạnh 36500 và 43960 cm^{-1} đối với phức $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, 31 800 và 39 450 cm^{-1} đối với phức $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}$ và 26 110 và 34 930 cm^{-1} đối với $[Co(NH_3)_5I]^{2+}$. Việc chuyển điện tích ở các phức iodua xảy ra dễ dàng là nhờ tính không ổn định của chúng. Việc chuyển điện tử từ phối tử đến nguyên tử trung tâm gây nên sự xuất hiện của các dải trong phổ của các oxoanion VO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, MnO_4^{2-}, ReO_4^-, FeO_4^{2-}, v.v...

---

* Chất chỉ thị kim loại crom là những chất màu hữu cơ, tạo phức với các ion kim loại với màu khác một cách mãnh liệt so với màu của chất chỉ thị tự do. Chẳng hạn, pyridyl-azo-resorcinol (PAR)

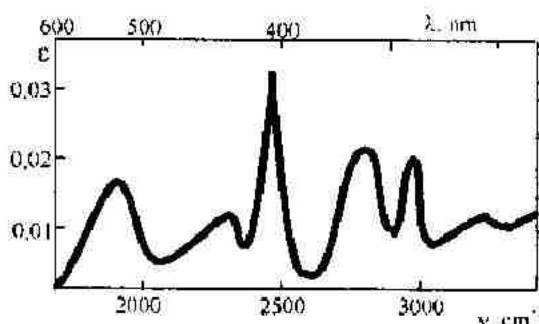


ở pH5 nó tạo các phức màu đỏ cam với các ion Cu^{2+} và Pb^{2+}. Khi chuẩn độ dung dịch chứa Cu^{2+} và chất chỉ thị bằng trilon B (muối dinatri của EDTA), đầu tiên các ion tự do của đồng tạo phức etylendiamintetraacetat, còn sau đó các phức của đồng với PAR bị phân hủy. Sự chuyển màu của dung dịch sang màu lục (đó là màu của PAR tự do ở pH5) là dấu hiệu kết thúc chuẩn độ.

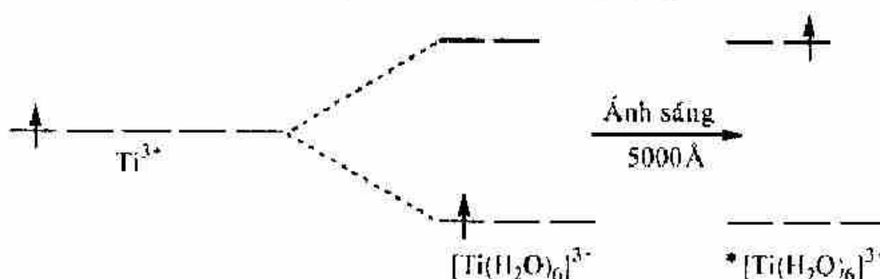
Các dải chuyển điện tích từ ion trung tâm của kim loại được quan sát thấy ở các phức 1,10-phenantrolin của Fe^{2+}, ở các phức pyridin của Ir^{3+} và ở các phức khác. Cực đại hấp thu ở các dải chuyển điện tích thường nằm trong vùng phổ tử ngoại, còn "các đuôi" của chúng, do các màu vàng, nâu hoặc đỏ của phức tạo nên, có thể rơi vào vùng phổ khả kiến (760 – 400 nm, tức là 13.000 – 25.000 cm^{-1}). Các dải chuyển điện tích và các dải Rydberg được gọi là các dải *nội phân tử*.

Các bước chuyển *nội cấu hình d – d* hoặc *f – f* là vô cùng đặc trưng cho các phức của kim loại chuyển tiếp, các lantannoid và các actinoid. Về mặt năng lượng, chúng trải dài các vùng phổ khả kiến, tử ngoại gần và hồng ngoại gần (hình 6.9) và vì thế chúng ảnh hưởng mạnh đến màu của phức chất. Với sự giúp đỡ của thuyết trường tinh thể, có thể thực hiện phép phân tích gần đúng đối với các bước chuyển có thể có.

Chúng ta xét các phức cao spin bát diện. Ở cấu hình d^1 (Ti^{3+}) thì $t_{2g}^1 e_g^0$ là trạng thái cơ bản của phức chất, còn $t_{2g}^0 e_g^1$ là trạng thái kích thích. Vì vậy, bước chuyển *d – d* duy nhất có thể có là $t_{2g} \rightarrow e_g$, bước chuyển này gây nên màu tím của phức $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (hình 6.10). Ở cấu hình $d^2(V^{3+})$, trạng thái cơ bản là $t_{2g}^2 e_g^0$ với các spin lẻ đôi.



Hình 6.9. Đường cong hấp thu của phức nước của Mn^{2+} trong vùng khả kiến và tử ngoại gần

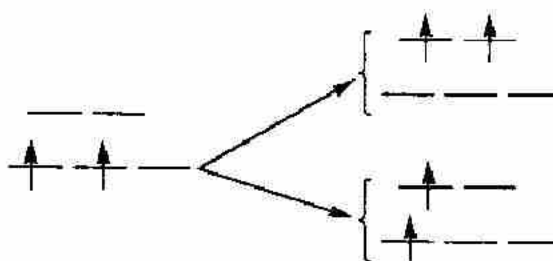


Hình 6.10. Bước chuyển nội cấu hình *d – d* ở Ti^{3+}

Các bước chuyển vào các trạng thái sau đây:



đều bị cấm theo spin (theo độ bội). Các bước chuyển được phép theo spin như sau:



thêm vào đó xác suất của bước chuyển thứ nhất (bước chuyển hai điện tử), từ hai bước chuyển đó, rất nhỏ. Bước chuyển thứ hai dẫn đến cấu hình $t_{2g}^1e_g^1$. Khi tính đến sự đẩy liên điện tử thì cấu hình đó tương ứng với hai hạng với kí hiệu $^3T_{1g}$ và $^3T_{2g}$, do đó ở những phức chất được xem xét có thể có hai bước chuyển điện tử *d–d*. Thực tế, ion $[V(H_2O)_6]^{3+}$ có hai dải hấp thu: tại 17 700 (565 nm) và 25 000 cm^{-1} (400 nm).

Các cấu hình d^8 và d^9 xử sự như các cấu hình d^1 và d^2. Các cấu hình điện tử d^{10-n} được xem như các cấu hình lỗ hổng d^n. Chẳng hạn, cấu hình điện tử $d^9(t_{2g}^6e_g^3)$ tương ứng với cấu hình lỗ hổng $d^1(t_{2g}^0e_g^1)$, tức là bước chuyển có thể có của lỗ hổng $e_g \rightarrow t_{2g}$ rất tương xứng với bước chuyển điện tử trong cấu hình điện tử d^1.

Ở các cấu hình cao spin d^5 (Mn^{2+}, Fe^{3+}) và f^7 (Gd^{3+}) không thể có các bước chuyển nội cấu hình với việc bảo toàn spin. Vì vậy, trong phổ của các ion tương ứng chỉ quan sát thấy các bước chuyển nội cấu hình dưới dạng các dải hấp thu rất yếu. Nói chung, trong phổ của các ion với các cấu hình d^0, d^{10}, f^0 và f^{14} không thể có các bước chuyển nội cấu hình. Phức của những ion đã kể, thực tế, hoặc là không màu, hoặc có màu nhờ các dải chuyển điện tích (ví dụ, phức của Fe^{3+} với các phối tử phenolic, thiocyanua, v.v...) và nhờ các dải nội phối tử.

III. CÁC TÍNH CHẤT TỪ CỦA PHỨC CHẤT

Tính chất nghịch từ là cố hữu đối với tất cả các chất, không có ngoại lệ. Tính chất nghịch từ gây nên lực đẩy vật chất ra khỏi trường từ không đồng nhất. Nếu tất cả các điện tử trong vật chất ghép cặp với

nhau, thì vật chất chỉ có tính nghịch từ. Khi có mặt của các điện tử lẻ đôi thì vật chất có cả tính thuận từ, kéo vật chất vào trường từ; trong trường hợp này tính nghịch từ được thể hiện dưới dạng hiệu chỉnh nhỏ và vật chất xử sự như chất thuận từ. Tính thuận từ thể hiện mạnh hơn cả ở các gốc tự do ($\cdot CH_3$, $\cdot C_6H_5$, v.v...), các gốc phân tử (NO, O_2, v.v...), ở các ion của các nguyên tố chuyển tiếp, các lantanoid và của các actinoid.

Các moment spin và quĩ hàm không bù trừ của điện tử chuyển hệ thống nguyên tử thành lưỡng cực vi-từ với moment $\vec{\mu} = (\vec{L} + 2\vec{S})\mu_B$, ở đây $\vec{L}$ - moment góc spin toàn phần của tổ hợp các điện tử trong nguyên tử (theo đơn vị tính nguyên tử), $\vec{S} = \sum \vec{S}_i$, ở đây $\vec{S}_i$ - moment góc spin của nguyên tử thứ i. Đơn vị của moment từ là magneton Bor = $0{,}927 \cdot 10^{-20}$ erg/độ. Sự tồn tại của các lưỡng cực từ dẫn đến tính thuận từ.

Sự tương tác của các lưỡng cực vi-từ của các nguyên tử láng giềng làm xuất hiện tính sắt từ và kháng sắt từ. Có thể bỏ qua các hiện tượng đó đối với phần lớn các phức chất, vì các ion kim loại – nguồn gốc của tính thuận từ - đã bị cô lập lẫn nhau bằng các nguyên tử nghịch từ của các phối tử.

Cường độ trường từ $\vec{H}$ liên quan tới độ cảm ứng từ $\vec{B}$ bên trong mẫu đo bằng hệ thức:

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{I},$$

ở đây $\vec{I}$ - độ từ hóa.

Độ cảm từ thể tích χ và độ cảm từ riêng X liên quan với I và H bằng các hệ thức:

$$\chi = \frac{I}{H}, \quad X = \frac{I}{Hd} = \frac{\chi}{d},$$

ở đây d – mật độ chất.

Để đánh giá độ cảm từ của ion kim loại cần phải đưa một sự hiệu chỉnh, về tính nghịch từ của các nguyên tử của phối tử, vào độ cảm từ quan sát thấy của vật chất. Khi áp dụng các hiệu chỉnh nghịch từ nên sử dụng độ cảm từ phân tử gam (X_M) hoặc độ cảm từ nguyên tử (X_A):

$$X_M = X \cdot M \text{ và } X_A = X \cdot A,$$

ở đây M – trọng lượng phân tử; A – trọng lượng nguyên tử.

Tất cả các phương pháp đo độ từ cảm đều dựa trên cơ sở là lực, tác dụng lên thể tích cơ bản dv của chất với khối lượng dm, trong trường từ không đồng nhất với cường độ H, được hướng dọc theo gradient của trường và tỉ lệ với nó:

$$dF = (\chi H \text{ grad } H)dv = (X H \text{ grad } H)dm.$$

Nếu trường mà đồng nhất theo các hướng của các trục tọa độ y và z, thì lực sẽ hướng dọc theo trục x và bằng:

$$dF = \chi H \frac{dH}{dx} dv = XH \frac{dH}{dx} dm,$$

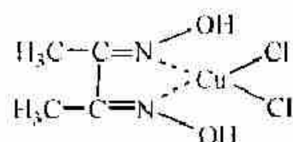
Để xác định độ cảm từ người ta thường dùng phương pháp của Faraday. Theo phương pháp này, mẫu được đặt vào vùng gradient cực đại của trường từ, vùng này nằm ở đầu trên của khe hở giữa các cực của nam châm điện. Kích thước mẫu phải nhỏ, để gradient trường dH/dx trong thể tích của nó được xem là không đổi. Lực tác động lên mẫu đo, được đo bằng lò xo thạch anh, bằng các cân vi phân tích hoặc bằng các cân vi lượng đặc biệt (hình 6.11). Người ta hiệu chuẩn thiết bị theo các chất với độ cảm từ đã biết ($NiCl_2$; $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; $CoHg(SCN)_4$).

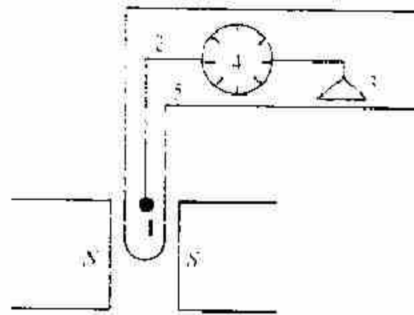
Đối với các chất thuận từ, độ cảm từ có giá trị dương và phụ thuộc vào nhiệt độ, còn đối với các chất nghịch từ - giá trị âm và không phụ thuộc vào nhiệt độ. Định luật Curi thể hiện mối quan hệ giữa độ cảm từ của vật chất với moment từ của nó:

$$\mu_{hd} = 2{,}84\sqrt{X_M T},$$

ở đây μ_{hd} - moment từ hiệu dụng; $2{,}84 = \sqrt{3R / N_A \mu_B}$; N_A – số Avogadro.

Ta hãy xem phép tính toán moment từ của ion kim loại theo độ cảm từ được xác định bằng thực nghiệm đối với phức dimetylglyoxim đồng $C_4H_8N_2O_2Cl_2Cu$





Hình 6.11. Thiết bị xác định độ cảm từ bằng phương pháp Faraday:
1- mẫu đo; 2- đòn cân; 3- tải trọng cân bằng; 4- đĩa cân; 5- chỉ thạch anh

Ở 30°C $\chi = 5{,}47 \cdot 10^{-6}$; độ cảm từ phân tử gam $X_M = 1370 \cdot 10^{-6}$ (trọng lượng phân tử = 250,5). Để tính hiệu chỉnh nghịch từ toàn phần người ta dùng các giá trị Δ từ bảng 6.11:

C $4 \cdot 6{,}0 \cdot 10^{-6} = 24{,}0 \cdot 10^{-6}$

H $8 \cdot 2{,}93 \cdot 10^{-6} = 23{,}4 \cdot 10^{-6}$

N $2 \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-6} = 11{,}2 \cdot 10^{-6}$

O $2 \cdot 4{,}6 \cdot 10^{-6} = 9{,}2 \cdot 10^{-6}$

Cl $2 \cdot 20{,}1 \cdot 10^{-6} = 40{,}2 \cdot 10^{-6}$

Các liên kết đôi $2 \cdot (-8{,}2 \cdot 10^{-6}) = -16{,}4 \cdot 10^{-6}$

Hiệu chỉnh nghịch từ toàn phần = $91{,}6 \cdot 10^{-6}$

Do đó, $X_M' = 1370 \cdot 10^{-6} + 91{,}6 \cdot 10^{-6} = 1462 \cdot 10^{-6}$

và

$$\mu_{hd} = 2{,}84\sqrt{303{,}0 \cdot 1462 \cdot 10^{-6}} = 1{,}89\mu_B.$$

Trạng thái của nguyên tử tự do được mô tả bằng hạng; hạng là tổ hợp các mức năng lượng với các thông số L và S, đặc trưng cho moment góc quĩ hàm và moment góc spin toàn phần của các điện tử.

Moment động lượng của tất cả các điện tử trong nguyên tử được đặc trưng bằng số lượng tử J. Đối với tổ hợp L và S đã cho thì số lượng tử J có thể có tất cả các giá trị nguyên từ $|L + S|$, $|L + S - 1|$,... đến $|L - S|$, tức là có $2L + 1$ hoặc $2S + 1$ giá trị, tùy theo đại lượng nào trong số đó nhỏ hơn. Nếu phân mức được lấp đầy điện tử chưa đến một nửa, thì J ở trạng thái cơ bản bằng $|L - S|$, còn khi phân mức được lấp đầy hơn một nửa thì J bằng $|L + S|$.

Bảng 6.11. Hiệu chỉnh nghịch từ Δ cho một số phần tử

Phần tử	$\Delta \cdot 10^6$, g-nguyên tử
Na^+	6.8
Hg^{2+}	40.0
Co^{2+}	12.8
Cl	20.1
H	2.93
O (trong các rượu ete)	4.61
N (trong mạch hở)	5.6
C	6.0
C = N – R	- 8.2

Trong trường từ, moment từ của hệ thống liên quan với moment cơ học toàn phần, tỉ lệ với $\sqrt{J(J+1)}$, đối với nó có thể quan sát thấy những sự định hướng khác nhau. Các hình chiếu của moment cơ học J_z lên hướng z của trường có các giá trị nguyên từ $-J$ đến J, có tất cả $2J + 1$ giá trị. Hướng tương ứng của moment từ thỏa mãn từng giá trị trong số đó. Do sự khác nhau trong các năng lượng tương tác với trường mà năng lượng của từng hướng sẽ khác nhau, tức là hạng với J đã cho bị tách thành $2J + 1$ thành phần. Khoảng cách giữa hai mức bằng $g\mu_B H$, ở đây g – hệ số tách quang phổ học (hệ số g). Nó cho thấy phần của moment quĩ hàm trong moment động lượng toàn phần.

Moment từ tổng, thể hiện bằng magneton Bor, khi tính đến tương tác spin-quĩ hàm của các điện tử được xác định bằng biểu thức:

$$\mu_{hd} = g\sqrt{J(J+1)},$$

ở đây

$$g = 1 - \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (6.3)$$

Chẳng hạn, đối với cấu hình điện tử d^2 hạng cơ bản là ^3F, ở đây chỉ số 3 cho biết độ bội bằng $2S + 1$, do đó $S = 1$, $L = 3$, $J = 2$. Khi biết J có thể tìm thấy g và tính được μ_{hd}. Nếu $L = 0$ và $J = S$, thì $g = 2$ và là hệ số spin thuần túy; tương tác spin-quĩ hàm không xuất hiện và chỉ có moment spin của các điện tử là quan trọng khi tạo thành các lưỡng cực từ cơ sở. Khi đó:

$$\mu_{hd} = 2\sqrt{S(S+1)}. \quad (6.4)$$

Biểu thức (6.4) có thể đơn giản hóa đến

$$\mu_{hd} \approx \sqrt{n(n+2)}\,, \qquad (6.5)$$

ở đây n – số điện tử lẻ đôi trong hệ thống.

Các moment từ được tính theo phương trình (6.5) cho 1, 2, 3, 4 và 5 điện tử lẻ đôi là 1,73; 2,83; 3,87; 4,90 và 5,90 μ_B tương ứng.

Sự phù hợp của các đại lượng μ_{hd} tính toán theo công thức (6.5) và thực nghiệm là tốt đối với các ion có đến năm điện tử $3d$ (bảng 6.12). Sự phù hợp đó trở nên xấu hơn ở các ion chu kì 4, có từ 6 đến 9 điện tử d và ở các ion chuyển tiếp của các chu kì 5 và 6. Ở các nguyên tố đất hiếm, việc lấp đầy một phần của phân mức $4f$ là nguyên nhân gây nên tính thuận từ và sự tham gia của các moment quĩ hàm là quan trọng. Phương trình 6.5 chỉ tính đến các hiệu ứng spin, nên không có lợi cho việc tính toán các đại lượng μ_{hd}, vì vai trò to lớn của các moment quĩ hàm. Ví dụ, ở ion Pr^{3+} cấu hình điện tử là $4f^2$; $S = 1$, $L = 5$, $J = |L - S| = 4$. Đối với Pr^{3+} phương trình (6.5) cho $\mu_{hd} = 2{,}83$ μ_B, trong khi giá trị thực nghiệm của $\mu_{hd} = 3{,}47$ μ_B. Khi sử dụng phương trình (6.3), có tính đến tương tác spin-quĩ hàm, ta nhận được giá trị $\mu_{hd} = 3{,}58$ μ_B, gần với giá trị thực nghiệm.

Căn cứ vào kết quả đo độ cảm từ có thể thảo luận về bậc oxi hóa của ion trung tâm trong phức chất, về cấu trúc điện tử và đôi khi về cấu trúc hình học của phức chất. Chẳng hạn, hợp chất $Hg[Co(SCN)_4]$ có $\mu_{hd} = 4{,}5$ μ_B. Về hình thức, có thể xem μ_{hd} là đại diện cho hợp chất hoặc của Hg^+ và Co^{3+}, hoặc của Hg^{2+} và Co^{2+}. Ở ion Co^{3+}, các phức cao spin có 4 điện tử lẻ đôi và $\mu_{hd} > 5$; các phức thấp spin – nghịch từ. Ở ion Co^{2+} các phức cao spin có $\mu_{hd} = 4{,}30 - 5{,}20$, còn các phức thấp spin thì $\mu_{hd} \cong 1{,}8$. Các ion Hg^{2+} và Hg_2^{2+} nghịch từ. So sánh các thông số với nhau, ta thấy chỉ có một phương án duy nhất: $Hg[Co(SCN)_4]$ là phức cao spin của Co^{2+}*.

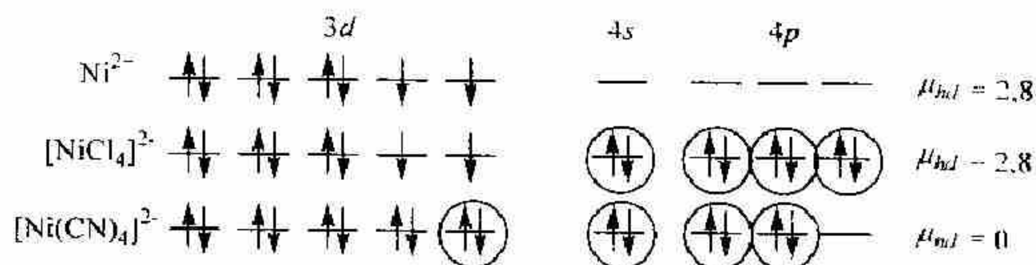
---

* Các nghiên cứu cấu trúc bằng tia X cho thấy, các ion Hg^{2+} và Co^{2+} lần lượt phân bố tại các nút của mạng tinh thể của hợp chất màu xanh-tươi này, mỗi ion trong số đó bị bao vây bằng một khối tứ diện của các ion thiocyanua. Tất cả các ion thiocyanua đều có đặc trưng cầu nối và hướng nguyên tử nitơ về phía ion Co^{2+}, còn nguyên tử lưu huỳnh – về phía ion Hg^{2+}. Vì vậy các công thức $Hg[Co(SCN)_4]$ và $Co[Hg(SCN)_4]$ chỉ phản ánh gần đúng cấu tạo thực của vật chất.

Bảng 6.12. Moment từ của các ion nguyên tố chuyển tiếp chu kì 4

Ion	Số điện tử *d*	Các phức cao spin			Các phức thấp spin	
		Số điện tử lẻ đôi	Moment từ, μ_B		Số điện tử lẻ đôi	Moment từ thực nghiệm, μ_B
			tính theo (6.5)	thực nghiệm		
Ti^{3+}	1	1	1,73	1,73	-	-
V^{4+}	1	1	1,73	1,68 – 1,78	-	-
V^{3+}	2	2	2,83	2,75 – 2,85	-	-
V^{2+}	3	3	3,88	3,80 – 3,90	-	-
Cr^{3+}	3	3	3,88	3,70 – 3,90	-	-
Mn^{4+}	3	3	3,88	3,80 – 4,00	-	-
Cr^{2+}	4	4	4,90	4,75 – 4,90	2	3,20 – 3,30
Mn^{3+}	4	4	4,90	4,90 – 5,00	2	3,18
Mn^{2+}	5	5	5,92	5,65 – 6,10	1	1,80 – 2,10
Fe^{3+}	5	5	5,92	5,70 – 6,00	1	2,00 – 2,50
Fe^{2+}	6	4	4,90	5,10 – 5,70	0	-
Co^{3+}	6	4	4,90	> 5,0	0	-
Co^{2+}	7	3	3,88	4,30 – 5,20	1	1,80
Ni^{3+}	7	3	3,88	> 4,0	1	1,80 – 2,00
Ni^{2+}	8	2	2,83	2,80 – 3,50	0	-
Cu^{2+}	9	1	1,73	1,70 – 2,20	0	-

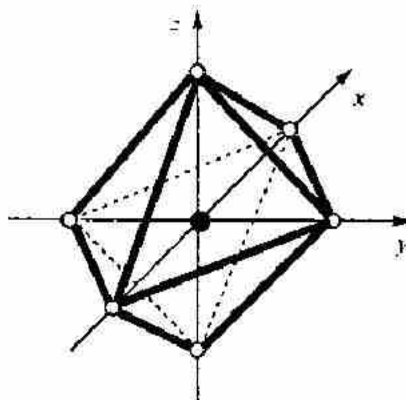
Các phức cao spin và thấp spin của cùng một cation phân biệt nhau rất rõ ràng theo độ cảm từ. Chẳng hạn, giá trị μ_{hd} = 2,8 ở $[NiCl_4]^{2-}$ cho thấy, trong phức có hai điện tử lẻ đôi, còn các quĩ hàm lai sp^3 tham gia vào liên kết với phối tử, phức chất có cấu hình tứ diện. Trong phức nghịch từ $[Ni(CN)_4]^{2-}$ thì hai điện tử *d* của nikel ghép đôi với nhau và phức phẳng được tạo thành với sự lai tạo dsp^2:



IV. ỨNG DỤNG PHƯƠNG PHÁP MO VÀO CÁC HỢP CHẤT PHỐI TRÍ

Việc tính toán sơ đồ các quĩ hàm phân tử trong phương pháp MO - tổ hợp tuyến tính các quĩ hàm nguyên tử (Molecular Orbitals – Linear Combination of Atomic Orbitals – MO LCAO) dẫn đến việc thiết lập và giải hệ phương trình liên quan đến các hệ số phân rã MO thành AO. Nếu tổ hợp cơ sở của các AO gồm N quĩ hàm, thì hệ phương trình có bậc N. Việc giải các hệ phương trình như thế là vô cùng khó khăn, thậm chí đối với các phân tử tương đối đơn giản. Chẳng hạn, đối với phân tử SF_6, chỉ tính đến các quĩ hàm s và p bên ngoài của các nguyên tử lưu huỳnh và flor, đã dẫn đến hệ gồm 28 phương trình. Sự phân loại các quĩ hàm theo kiểu đối xứng cho phép chia hệ phương trình như thế thành một số phân hệ, mỗi phân hệ được giải riêng biệt; bậc của mỗi phân hệ bằng bậc của phép biểu diễn không khả qui tương ứng.

Xét việc ứng dụng lí thuyết nhóm vào phân tử bát diện. Ở nhóm bát diện O_h (hình 6.12) có 48 phép toán đối xứng, tạo nên 10 lớp. Bốn trục bậc ba đi qua các tâm của các mặt đối diện và sinh ra tám bước quay C_3^1 và C_3^2, ba trục bậc bốn đi qua các đỉnh đối diện và sinh ra sáu bước quay C_4^1 và C_4^3 và ba trục bậc hai $C_2 = C_4^2$.



Hình 6.12. Các trục tọa độ trong khối bát diện

Vì khối bát diện có tâm đối xứng, nên phép toán nghịch đảo i và tích của nó với các phép toán đối xứng còn lại:

$$8iC_3 = 8S_6;\quad 6iC_4 = 6S_4;\quad 3iC_2 = 3\sigma_h;\quad 6iC_2' = 6\sigma_d,$$

ở đây S_6 và S_4 – các trục quay-gương bậc sáu và bốn; ba mặt phẳng σ_h là các mặt phẳng xy, yz và xz; mặt phẳng σ_d chia đôi cạnh đối diện, cũng thuộc về các phép toán đối xứng cua nhóm khối bát diện.

Nhóm đối xứng O_h có mười phép biểu diễn không khả qui: A_{1g}, A_{2g}, E_g, T_{1g}, T_{2g}, A_{1u}, A_{2u}, E_u, T_{1u}, T_{2u}. Các đặc tính đối với những phép biểu diễn không khả qui này được dẫn trong bảng 6.8. Đối với việc phân tích trạng thái của các quĩ hàm trong trường bát diện cần phải sử dụng bảng tác dụng của các phép toán đối xứng lên các tọa độ điểm (bang 6.13).

Bảng 6.13. Sự biến đổi các tọa độ trong các phép toán của nhóm O_h (tâm nghịch đảo ở gốc tọa độ)

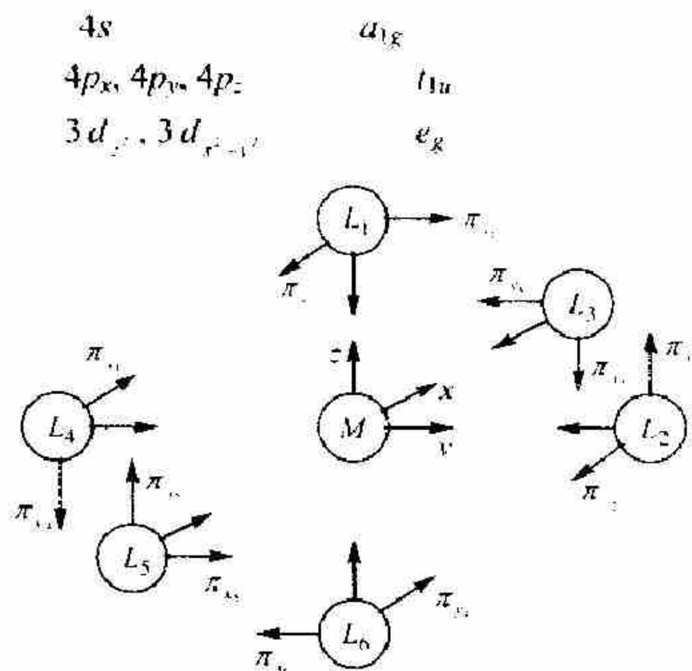
	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C_2'$	i	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
x	x	z	$-x$	$-y$	y	$-x$	$-z$	x	x	$-y$
y	y	x	$-y$	x	x	$-y$	$-x$	y	x	$-x$
z	z	y	$-z$	z	z	$-z$	$-y$	$-z$	$-z$	z
X	3	0	-1	1	1	-3	0	1	-1	1

Từ bảng 6.13 ta thấy rằng, hàm s bị biến đổi theo kiểu a_{1g}; các quĩ hàm p thuộc về kiểu t_{1u} và trong trường đối xứng bát diện không bị tách ra, mà vẫn còn suy biến, như trong nguyên tử tự do. Cơ sở từ năm quĩ hàm d bị phân rã thành hai phép biểu diễn không khả qui kiểu E_g và T_{2g}, chúng đi vào phép biểu diễn khả qui một lần. Người ta gọi các quĩ hàm là các phép biểu diễn không khả qui tương ứng t_{2g} (d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}) và e_g (d_{z^2}, $d_{x^2-y^2}$).

Ta hãy tìm các mức năng lượng của MO trong ion $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Sáu phối tử được phân bố theo khối bát diện. Ta chọn hệ tọa độ của mình trên ion trung tâm và trên từng phối tử, sao cho trục z trên mỗi phối tử hướng về phía ion kim loại. Hình 6.13 cho thấy, bằng các mũi tên, các hướng dương của các trục tọa độ. Để đơn giản, ta chỉ lưu ý đến các quĩ hàm σ của các phối tử, tức là các quĩ hàm p_z. Các quĩ hàm $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$ là các quĩ hàm σ của ion trung tâm.

Theo đối xứng chúng được phân loại như sau:

$4s$	a_{1g}
$4p_x$, $4p_y$, $4p_z$	t_{1u}
$3d_{z^2}$, $3d_{x^2-y^2}$	e_g



Hình 6.13. Hệ cục bộ các tọa độ trong phức bát diện

Việc biến đổi các quĩ hàm σ của sáu phối tử dưới tác dụng của các phép toán đối xứng của nhóm O_h được dẫn trong bảng 6.14.

Phép biểu diễn $\{\sigma\}$ trong cơ sở của các quĩ hàm σ bị phân rã như sau:

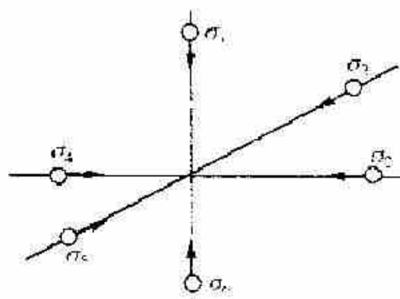
$$\{\sigma\} = A_{1g} + T_{1u} + E_g.$$

Các quĩ hàm σ tương ứng với các phép biểu diễn A_{1g}, T_{1u} và E_g trong phức bát diện được kí hiệu là a_{1g}, t_{1u} và e_g. Nếu xây dựng các tổ hợp tuyến tính các quĩ hàm σ của các phối tử (hình 6.14), các tổ hợp này thuộc về các phép biểu diễn không khả qui A_{1g}, T_{1u} và E_g, thì ta thu được các hàm sóng có khả năng tương tác với các quĩ hàm của ion trung tâm (bảng 6.15) a_{1g}, t_{1u} và e_g. Ví dụ, quĩ hàm σ_2 - σ_4 tương ứng theo đối xứng với quĩ hàm p_y và cũng sự tương ứng như thế được quan sát thấy giữa các quĩ hàm p_z và σ_1 - σ_6; p_x và σ_3 - σ_5; s và $\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$ và v.v... Đối với các quĩ hàm của ion kim loại d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} không có các tổ hợp tương ứng theo đối xứng của các quĩ hàm σ của các phối tử, vì vậy khi sử dụng sự gần đúng σ thì các quĩ hàm đó vẫn còn là các MO không liên kết. Để tạo nên liên kết π với các phối tử người ta sử dụng các quĩ hàm của ion kim loại d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, p_x, p_y, p_z.

Theo đối xứng chúng bị phân ra các kiểu:

d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} $\quad t_{2g}$

p_x, p_y, p_z $\quad t_{1u}$



Hình 6.14. Hệ thống các quĩ hàm σ của phối tử trong phức bát diện

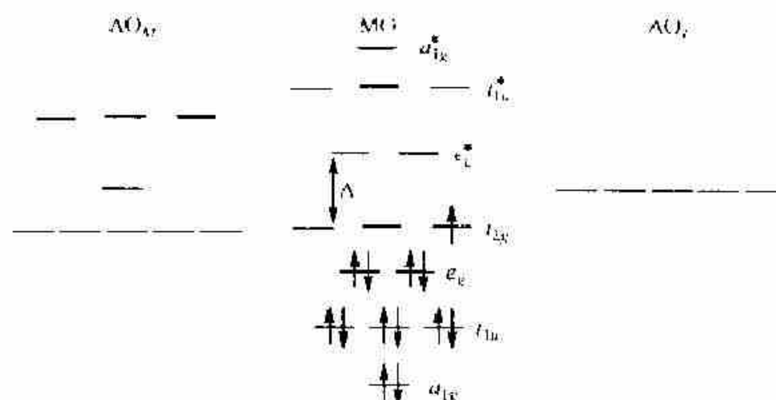
Bảng 6.14. Tác dụng của các phần tử đối xứng của nhóm O_h lên cơ sở của các quĩ hàm σ của các phối tử (hình 6.14)

Các lớp phần tử đối xứng		Các kết quả tác dụng của một trong các toán tử của lớp									
		E	$8C_3$	$6C_2$*	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	$6C_4$
Các phần tử cơ sở	σ_1	σ_1	σ_4	σ_6	σ_1	σ_6	σ_6	σ_2	σ_6	σ_1	σ_1
	σ_2	σ_2	σ_3	σ_3	σ_4	σ_4	σ_3	σ_5	σ_2	σ_5	σ_3
	σ_3	σ_3	σ_6	σ_2	σ_5	σ_5	σ_4	σ_1	σ_3	σ_4	σ_4
	σ_4	σ_4	σ_5	σ_5	σ_2	σ_2	σ_5	σ_3	σ_4	σ_3	σ_5
	σ_5	σ_5	σ_1	σ_4	σ_3	σ_3	σ_2	σ_6	σ_5	σ_2	σ_2
	σ_6	σ_6	σ_2	σ_1	σ_6	σ_1	σ_1	σ_4	σ_1	σ_6	σ_6
Đặc tính X	$\|\sigma\|$	6	0	0	2	0	0	0	4	2	2

Bảng 6.15. Sự phân bố của các quĩ hàm của ion kim loại và của các quĩ hàm σ của phối tử theo phép biểu diễn không khả qui của nhóm đối xứng O_h

Kiểu đối xứng	Các quĩ hàm của ion kim loại	LCAO của phối tử (không tiêu chuẩn hóa)
a_{1g}	s	$\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 + \sigma_4 + \sigma_5 + \sigma_6$
t_{1g}	p_x, p_y, p_z	$\sigma_1 - \sigma_6$; $\sigma_2 - \sigma_4$; $\sigma_3 - \sigma_5$
e_g	$d_{z^2}; d_{x^2-y^2}$	$2\sigma_1 + 2\sigma_6 - \sigma_2 - \sigma_3 - \sigma_4 - \sigma_5$; $\sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - \sigma_5$

Điều đó có nghĩa là, các quĩ hàm kiểu t_{1u} có thể tham gia vào tương tác σ và tương tác π. Tổ hợp tuyến tính các quĩ hàm của phối tử kiểu $t_{2g}(\pi)$ và $t_{1u}(\pi)$ được thiết lập tương tự như đối với các liên kết σ. Thêm vào đó, phải sử dụng hết 6 trong số 12 quĩ hàm π của các phối tử. Ngoài ra các quĩ hàm đó còn cho các tổ hợp tuyến tính kiểu $t_{1g}(\pi)$ và t_{2u} (π). Kết quả phân loại các AO hóa trị của phức bát diện được dẫn trong bảng 6.16.



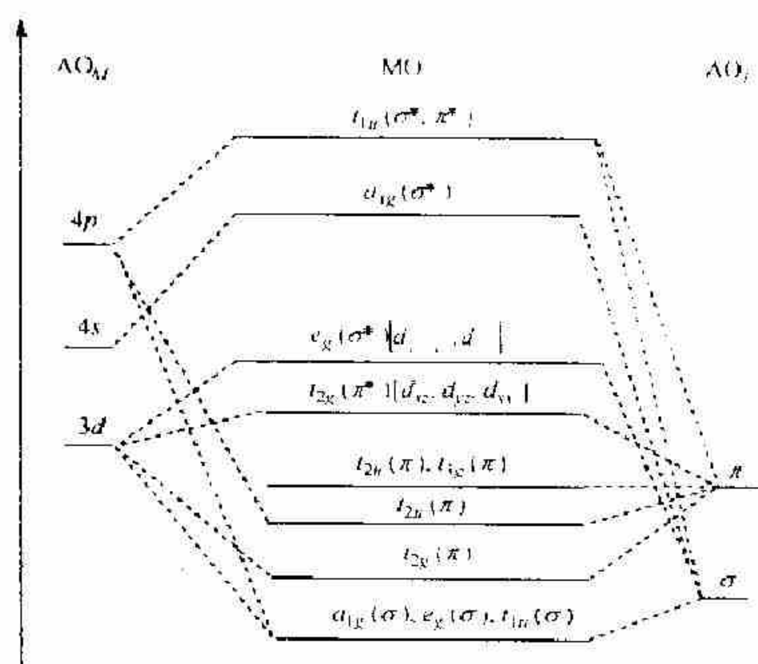
Hình 6.15. Sơ đồ MO của $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ trong phép gần đúng σ

Bây giờ ta xét sơ đồ MO trong $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Trên hình 6.15 trình bày sơ đồ đó, chỉ tính đến sự tương tác σ và cho thấy sự phân bố của 13 điện tử hoá trị trong trạng thái cơ bản của ion. Điện tử lẻ đôi được phân bố trên quĩ hàm t_{2g}. Nếu tính đến các tương tác σ và π, thì sẽ có 27 MO hoá trị (hình 6.16): sáu σ-MO a_{1g}, a^*_{1g}, e_g và e^*_g, sáu quĩ hàm không liên kết t_{2u} (π) và t_{1g} (π) và chín MO kiểu t_{1u}, được tạo thành khi tương tác các quĩ hàm của ion kim loại p_x, p_y và p_z với các quĩ hàm của phối tử t_{1u} (σ) và t_{1u} (π). Ở ion kim loại không có các quĩ hàm tương ứng với các tổ hợp tuyến tính các quĩ hàm của các phối tử kiểu t_{1g} (π) và t_{2u} (π), vì vậy những quĩ hàm như thế vẫn là những MO không liên kết trong phức.

Bảng 6.16. Tổ hợp tuyến tính các quĩ hàm của ion kim loại và của phối tử đối với các phức bát diện

Kiểu quĩ hàm	Các quĩ hàm của ion kim loại	Các tổ hợp tiêu chuẩn hóa của các quĩ hàm của phối tử
$a_{1g}(\sigma)$	s	$\frac{1}{\sqrt{6}}(\sigma_1 + \sigma + \sigma + \sigma + \sigma + \sigma)$
e_g	d	$\frac{1}{2\sqrt{6}}(2\sigma + 2\sigma - \sigma - \sigma - \sigma - \sigma_4)$
	d	$\frac{1}{2}(\sigma - \sigma + \sigma - \sigma)$
$t_{1u}(\sigma, \pi)$	p_x	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma - \sigma);\frac{1}{2}(\pi + \pi - \pi - \pi)$
	p_y	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma - \sigma);\frac{1}{2}(\pi + \pi - \pi - \pi)$
	p_z	$\frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_1 - \sigma);\frac{1}{2}(\pi + \pi - \pi - \pi)$
$t_{2g}(\pi)$	d_{xz}	$\frac{1}{2}(\pi + \pi + \pi + \pi)$
	d_{yz}	$\frac{1}{2}(\pi + \pi + \pi + \pi)$
	d_{xy}	$\frac{1}{2}(\pi + \pi + \pi + \pi)$
$t_{2u}(\pi)$	-	$\frac{1}{2}(\pi - \pi - \pi + \pi)$
	-	$\frac{1}{2}(\pi - \pi - \pi + \pi)$
	-	$\frac{1}{2}(\pi - \pi - \pi + \pi)$
$t_{1g}(\pi)$	-	$\frac{1}{2}(\pi - \pi + \pi - \pi)$
	-	$\frac{1}{2}(\pi - \pi + \pi - \pi)$
	-	$\frac{1}{2}(\pi - \pi + \pi - \pi)$

Trong phép gần đúng đó cần phải tính đến 37 điện tử hóa trị. Ở trạng thái cơ bản chúng được phân bố theo MO như sau: điện tử lẻ đôi chiếm quĩ hàm t_{2g}.



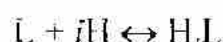
Hình 6.16. Sơ đồ MO trong $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ có tính đến các liên kết σ và π

Chương 7

ĐỘ BỀN CỦA HỢP CHẤT PHỨC TRONG DUNG DỊCH

I. XÁC ĐỊNH HẰNG SỐ BỀN CỦA HỢP CHẤT PHỨC TRONG DUNG DỊCH

Trong môi trường với lực ion không đổi I = const, có thể coi các hệ số hoạt độ là hằng số với độ chính xác thỏa đáng và có thể được sử dụng làm hằng số cô đặc (tức là được biểu thị dưới dạng tích số các nồng độ cân bằng) của cân bằng. Hằng số cân bằng của phản ứng, được ghi không có điện tích của các chất:



$$L + iH \leftrightarrow H_iL$$



$$M + iL \leftrightarrow ML_i$$



$$ML_{i-1} + L \leftrightarrow ML_i$$

được gọi là hằng số ion hóa của phối tử:

$$B = \frac{[H_iL]}{[L][H]^i},$$

là hằng số bền tổng quát của phức chất:

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$$

và là hằng số bền nhiều bậc của phức:

$$\chi_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]}.$$

Thêm vào đó $\beta_i = \chi_1\chi_2...\chi_i$; $\beta_1 = \chi_1$. Người ta gọi ion kim loại là phức không [ML_0] và người ta đưa vào khái niệm β_0:

$$\beta_0 = \frac{[ML_0]}{[M][L]^0} = 1.$$

Thành phần cân bằng của dung dịch khi I = const được ghi lại bằng hệ thống, bao gồm:

a) Các phương trình của định luật tác dụng khối lượng, mà số lượng của chúng bằng số lượng các cân bằng độc lập trong hệ thống;

b) Bằng các phương trình cân bằng vật chất. Ví dụ, nếu ion kim loại được chuyển thành các phức ML, ML_2, ML_3,...,

$$c_M = [M] + [ML] + [ML_2] + [ML_3] + \ldots$$

c) Phương trình trung hòa điện, cần cho tổng các điện tích ion trong hệ thống bằng không. Ví dụ, đối với dung dịch pyrocatechol ($C_6H_4(OH)_2$) trong nước phương trình trung hòa điện có dạng:

$$[H^+] - [OH^-] - [C_6H_5O_2^-] - 2[C_6H_4O_2^{2-}] = 0.$$

Để tiện lợi cho việc ghi các phương trình cân bằng vật chất người ta đưa vào một số hàm số phụ.

1) Khi proton hóa anion của axit yếu và khi không có các phản ứng phụ (dime hóa, tạo phức, v.v...) thì cân bằng vật chất theo anion được ghi lại dưới dạng:

$$c_L = [L] + [HL] + \ldots + [H_mL] + \ldots + [H_NL],$$

còn cân bằng vật chất theo ion hydro trong môi trường axit ($[H] \gg [OH]$) dưới dạng:

$$c_H = [H] + [HL] + \ldots + m[H_mL] + \ldots + N[H_NL].$$

Sử dụng phương trình của định luật tác dụng khối lượng $[H_iL] = B_i[L][H]^i$, ta có:

$$c_L = [L](1 + \sum B_i[H]^i) \text{ và } c_H = [L]\sum iB_i[H]^i.$$

Ta đưa vào hàm số proton hóa $f = 1 + \sum_{i=1}^{N} B_i[H]^i$ và hàm số $\varphi = \sum_{i=1}^{N} iB_i[H]^i$ và viết lại phương trình cân bằng vật chất dưới dạng:

$$c_L = [L]f, \tag{7.1}$$

$$c_H - [H] = [L]\varphi. \tag{7.2}$$

Sau khi chia (7.2) cho (7.1) ta có:

$$\overline{N} = \frac{c_H - [H]}{c_L} = \frac{\varphi}{f} = \frac{\sum iB_i[H]^i}{1 + \sum B_i[H]^i}.$$

Hàm $\overline{N}$ có ý nghĩa của số trung bình các proton liên kết với từng anion, mà anion này không tham gia vào các phản ứng phụ. Sự phụ thuộc đồ thị của các hàm f, φ và $\overline{N}$ vào [H] được giới thiệu trên hình 7.1.

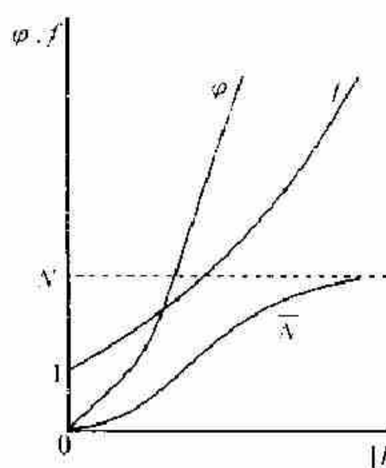
2) Khi tạo hệ thống các phức đơn nhân của ion kim loại với anion-phối tử của axit mạnh, thì các phương trình cân bằng vật chất, theo ion kim loại và phối tử, có dạng:

$$c_M = [M] + [ML] + \ldots + [ML]_n, \quad (7.3)$$

$$c_L = [L] + [ML] + 2[ML_2] + \ldots + n[ML_n]. \quad (7.4)$$

Ta dùng phương trình của định luật tác dụng khối lượng $[ML_i] = \beta_i[M][L]^i$ để biến đổi các phương trình trên:

$$c_M = [M]\left(1 + \sum \beta_i [L]^i\right) \text{ và } c_L = [L] + [M]\sum i\beta_i [L]^i$$



Hình 7.1. Sự phụ thuộc của các hàm $\overline{N}$, φ và f vào nồng độ cân bằng của các ion hydro

Với sự giúp đỡ của hàm độ tạo phức $F = 1 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i [L]^i = \sum_{i=0}^{n} \beta_i [L]^i$ và của hàm $\Phi = \sum i\beta_i [L]^i$ chúng ta ghi các phương trình (7.3) và 7.4) dưới dạng:

$$c_M = [M]F,$$

$$c_L - [L] = [M]\Phi.$$

Chúng ta xác định hàm tạo phức (hàm tạo thành Bjerrum):

$$\bar{n} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\Phi}{F} = \frac{\sum_{i=1}^{n} i\beta_i [L]^i}{1 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i [L]^i}. \quad (7.5)$$

hàm này có ý nghĩa của số trung bình các phối tử liên kết với ion trung tâm. Giữa các hàm f, φ, $\overline{N}$ và F, Φ, $\bar{n}$ có sự tương tự. Sự phụ thuộc của F, Φ, $\bar{n}$ vào [L] tương tự với sự phụ thuộc đồ thị của f, φ, $\overline{N}$ vào [H] (hình 7.1).

Khi tạo phức với anion-phối tử của axit yếu thì các phương trình của sự cân bằng vật chất được ghi dưới dạng:

$$c_M = [M]F \text{ và } c_L = [L]f + c_M\bar{n}.$$

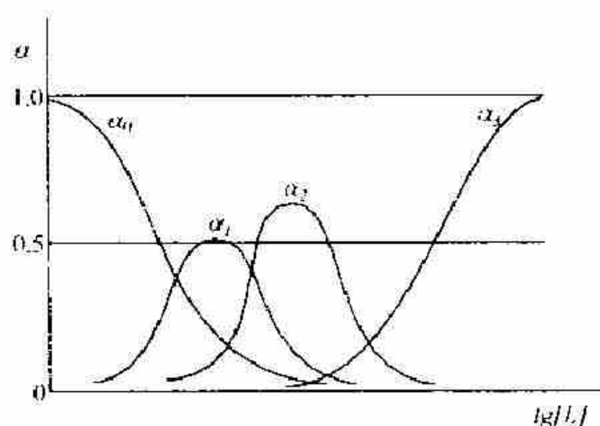
Trong môi trường axit có thể cho rằng.

$$c_H = [H] + [L]\varphi. \quad (7.6)$$

Ta xét hệ các phức chất đơn nhân M, ML, ML_2... Hiệu suất của phức ML*i* (sau khi thừa nhận M là "phức không") là tỉ số của nồng độ cân bằng của nó với tổng các nồng độ của các phức chất:

$$\alpha_i = \frac{[ML_i]}{c_M} = \frac{[ML_i]}{[M]F} = \frac{\beta_i [L]^i}{F}.$$

Hiển nhiên, $0 \le \alpha_i \le 1$ và tổng hiệu suất của tất cả các phức bằng 1. Vì α_i là các hàm số chỉ của [L], nên có thể xây dựng giản đồ các hiệu suất trong các tọa độ α_i – lg[L]. Trên các giản đồ đó (hình 7.2), α_0 là hiệu suất của ion kim loại tự do – khi tăng [L] thì nó giảm từ 1 đến 0, hiệu suất α_n là của phức với số cực đại của các phối tử - khi $[L] \to \infty$ thì nó tăng từ 0 đến 1. Ở các nồng độ thực của phối tử thì đại lượng α_n có thể không đạt đến 1. Theo chiều tăng của [L] thì hiệu suất của những phức còn lại đều đi qua cực đại: phức $[ML_i]$ nhường chỗ cho phức $[ML_{i+1}]$, v.v... Thêm vào đó các phức có thể có các vùng ưu thế, trong những vùng đó hiệu suất của chúng gần với 1. Trong vùng ưu thế, có thể coi phản ứng tạo phức là hoàn toàn và vì thế nó có ích cho các mục đích phân tích.



Hình 7.2. Sự phụ thuộc của các hiệu suất vào lg[L] đối với hệ thống các phức đơn nhân

Một số tính chất của dung dịch phụ thuộc tuyến tính vào các nồng độ cân bằng của các cấu tử. Đối với hệ thống các phức đơn nhân tính chất bổ sung như thế W được ghi lại dưới dạng:

$$W = W_0[M] + W_1[ML] + W_2[ML_2] + \dots W_n[ML_n].$$

Thuộc các tính chất bổ sung gồm có mật độ quang D, dòng tới hạn J trong cực phổ, độ linh hoạt U của hệ thống của các phức linh động và v.v... Nếu liệt tính chất W vào phân tử gam của vật chất, thì điều đó đặc trưng cho tính chất phân tử gam trung bình: $\overline{W} = W/c_M$. Khi đó $\overline{W} = \sum \alpha_i W_i$, còn các đại lượng W_i có ý nghĩa của các đại lượng phân tử gam đối với các phần tử của các loại riêng biệt. Chẳng hạn, nếu xác định được hệ số tắt phân tử gam trung bình $\overline{\varepsilon}$ như là $D/c_M\ell$, thì theo định luật Bouguer – Lambert – Beer nó sẽ bằng:

$$\overline{\varepsilon} = \sum \varepsilon_i \alpha_i ,$$

ở đây ε_i – các hệ số phân tử gam của những phức riêng biệt. Cũng có thể xem hàm $\overline{n}$ như là hàm bổ sung, thêm vào đó $W_i = i$.

Việc tăng nồng độ cân bằng của các ion hydro $[H^+]$ trong hệ thống tăng cường sự proton hóa anion-phối tử của axit yếu, làm giảm nồng độ cân bằng của aion-phối tử và dẫn đến sự dịch chuyển trên giản đồ α_i – lg[L] theo trục hoành, về bên trái, cho đến khi phân hủy hoàn toàn các phức chất. Ví dụ, trong hệ Fe^{3+} - axit sulfosalicylic, không có dư phối tử, ở pH 5 – 6 quan sát thấy màu vàng của phức ML_3, khi axit hóa chuyển thành màu tím của ML_2, và sau đó – thành màu đỏ của phức ML. Màu đỏ đạt đến cực đại ở pH 2,9 và khi tiếp tục axit hóa thì

màu bị phá hủy: các ion Fe^{3+} tự do bắt đầu chiếm ưu thế. Sự axit hóa hệ thống không ảnh hưởng đến hiệu suất của các phức với các anion axit mạnh. Vì vậy, trong môi trường axit vừa đủ có thể xác định, ví dụ, Fe^{3+} bằng thiocyanua với sự có mặt của acetat, cytrat và các phối tử hữu cơ khác. Sự kiềm hóa thường phá hủy các phức, do ion kim loại bị chuyển thành phức hydroxo hoặc thành hydroxit.

Trong một số trường hợp việc tạo phức không chỉ xảy ra với phối tử L, mà còn với các dạng proton hóa HL, H_2L, v.v... Đặc biệt, điều đó xảy ra khi tạo phức La^{3+} với EDTA hoặc với tartrat. Những phức như thế được gọi là phức axit hoặc phức proton hóa. Đối với chúng người ta sử dụng các hằng số cân bằng k = [MHL]/[ML][H] và β_{11} = [MHL]/[M][HL]. Thêm vào đó β_{11} – hằng số thông thường của sự tạo thành phức chất MHL, còn k – hằng số proton hóa của phức ML; lg$k$ bằng p[H], ở đó [MHK] = [ML]. Các hằng số k và β_{11} liên quan với nhau bằng hệ thức $\beta_{11} = k\beta_{11}/B_1$. Bằng cách tương tự có thể có sự tạo các phức, mà trong thành phần của chúng có các ion hydroxyl OH^-.

Việc xác định các hằng số cân bằng liên quan đến sự ứng dụng các phương pháp thống kê. Giả sử cần phải xác định N hằng số cân bằng và để làm việc đó người ta đo một hàm nào đó của các hằng số y đó, mà dạng của nó đã biết. Người ta thực hiện K phép đo, hơn nữa $K > N$ và hiệu số $K - N = \rho$ được gọi là số bậc thống kê tự do. Nguyên lí bình phương nhỏ nhất được thể hiện ở chỗ, bộ tuyển chọn các hằng số tốt nhất là bộ dẫn đến phương sai nhỏ nhất s^2. Phương sai là đại lượng $1/\rho\sum_{k=1}^{K}\delta_k^2$, thêm vào đó $\delta_k = \widetilde{y}_k - y_k$, ở đây $\widetilde{y}_k$ - hàm số được tính toán có sử dụng các hằng số đã chọn sao cho có tổng nhỏ nhất của bình phương các sai lệch của hàm đo đạc so với hàm tính toán.

Phép tính toán các hằng số trong các phương trình theo các số liệu thực nghiệm được thực hiện bằng một vài biện pháp:

a) Khi xác định nhiều lần một hằng số, nên lấy giá trị số học trung bình;

b) Khi đo hàm số của một biến số $y = a + bx$, phải xây dựng và giải hệ các phương trình tiêu chuẩn liên quan đến a và b:

$$\sum y_k = na + b\sum x_k,$$

$$\sum x_k y_k = a\sum x_k + b\sum x_k^2 .$$

Khi đo hàm số tuyến tính của nhiều biến số:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + ... + a_{N-1}x_{N-1}$$

thì người ta xây dựng và giải hệ các phương trình chuẩn

$$\sum y_k = na_0 + a_1\sum x_{1k} + a_2\sum x_{2k} + ... + a_{N-1}\sum x_{(N-1)k}$$

$$\sum x_{1k} y_k = a_0\sum x_{1k} + a_1\sum x_{1k}^2 + a_2\sum x_{2k}x_{1k} + ... + a_{N-1}\sum x_{(N-1)k}x_{1k}$$

$$\sum x_{2k} y_k = a_0\sum x_{2k} + a_1\sum x_{1k}x_{2k} + a_2\sum x_{2k}^2 + ... + a_{N-1}\sum x_{(N-1)k}x_{2k}$$

. . . .

$$\sum x_{(N-1)k} y_k = a_0\sum x_{(N-1)k} + a_1\sum x_{1k}x_{(N-1)k} + a_2\sum x_{2k}x_{(N-1)k} + \cdots +$$

$$+ a_{N-1}\sum x_{(N-1)k}^2$$

Phép tính các hệ số bằng lời giải của hệ các phương trình chuẩn gọi là phương pháp bình phương nhỏ nhất (PBN);

c) Khi tuyến tính hóa các phương trình có dạng phức tạp hơn người ta cũng sử dụng PBN, nói riêng, các hàm lũy thừa và các hàm mũ được tuyến tính hóa khi lấy lôgarit với phép thế liên tiếp, ví dụ, từ phương trình Arrhenius $k = k_0e^{-E_a/RT}$ nhận được:

$$\lg k = \lg k_0 - E_a/2{,}303RT.$$

Phép thế $y = \lg k$; $x = 1/T$, còn $a = \lg k_0$ và $b = -E_a/2{,}303RT$ cho phép nhận được phương trình dạng $y = a + bx$. Đa thức $y = a_0 + \sum a_j t^j$ được dẫn đến dạng $y = a_0 + \sum a_j x_j$, nếu đặt $x_j = t^j$. Nhiều hàm số, không thể rút gọn đến dạng tuyến tính, thì sau khi xác định sơ bộ các thông số của chúng (các hằng số) người ta cho phép thực hiện việc giải thích rõ thêm các hằng số đó. Chúng ta xem hàm sau đây:

$$y = A_1e^{-b_1t} + A_2e^{-b_2t}.$$

Nếu đã biết các giá trị gần đúng của $A_1^0, A_2^0, b_1^0, b_2^0$ thì sau khi khai triển y vào dãy Taylor theo các thông số trong điểm ($A_1^0, A_2^0, b_1^0, b_2^0$)

và sau khi bỏ qua các số hạng khai triển với bậc cao hơn bậc một, ta nhận được hàm số tuyến tính đối với các hiệu chỉnh cho các thông số:

$$z = y - y_0 = e^{-b_1^0 t}\Delta A_1 + e^{-b_2^0 t}\Delta A_2 - A_1^0 t e^{-b_1^0 t}\Delta b_1 - A_2^0 t e^{-b_2^0 t}\Delta b_2 .$$

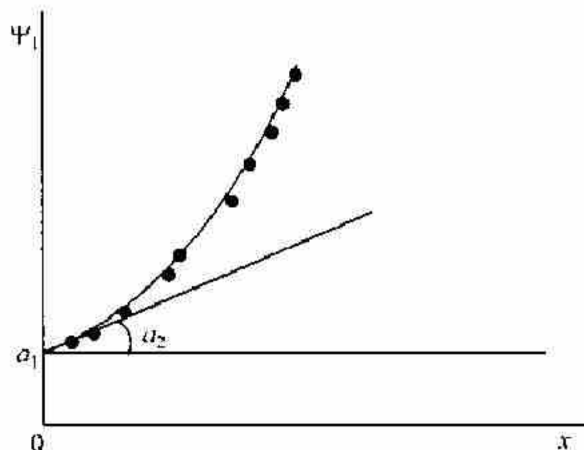
Ta biểu thị $x_1 = e^{-b_1^0 t}$, $x_2 = e^{-b_2^0 t}$, $x_3 = -A_1^0 t x_1$ và $x_4 = -A_2^0 t x_2$, và sẽ nhận được phương trình tuyến tính, cho phép xác định ΔA_1, ΔA_2, Δb_1 và Δb_2 theo PBN. Sau khi đưa vào các hiệu chỉnh đó và nhận được $A_1^1 = A_1^0 + \Delta A_1$, v.v..., lại có thể thực hiện sự giải thích rõ thêm và tiếp tục như thế cho đến khi đạt được độ chính xác cần thiết.

d) Bằng phương pháp tìm kiếm trực tiếp bộ hằng số như thế, những hằng số bảo đảm cực tiểu của phương sai. Chính phương pháp vạn năng này lại là phương pháp khó nhất và vì vậy nó thường được thực hiện trên máy tính điện tử.

Các phương pháp đồ thị thường được dùng để tính toán các hằng số cân bằng như những thông số của các phương trình đa thức. Có thể tìm các hệ số của đa thức $y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + ...$ với các giá trị dương của x và a_i, ví dụ các hàm độ tạo phức

$$F = 1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + ... \quad (7.7)$$

nếu như xây dựng đồ thị y từ x và vẽ đường cong theo các điểm thực nghiệm (hình 7.3). Đoạn thẳng, cắt đường cong tại trục tung, bằng a_0, còn độ dốc tạo bởi tiếp tuyến tại điểm cắt a_1. Sau đó sẽ tính và xây dựng hàm phụ $\varphi_1 = (y - a_0)/x = a_1 + a_2 x + a_3 x^2 + ...$



Hình 7.3. Việc xác định các hệ số của đa thức

Cũng bằng cách đó đã xác định điểm cắt a_1 và độ nghiêng a_2 (hình 7.3). Người ta tiếp tục các tính toán cho đến khi trên đồ thị của

hàm phụ tiếp theo không còn quan sát thấy tập hợp các điểm rời rạc không trật tự. Phương trình tổng đối với việc xây dựng các hàm phụ có dạng:

$$\varphi_k = \frac{\varphi_{k-1} - a_{k-1}}{x},$$

thêm vào đó $\varphi_0 = y$. Đối với hàm số độ tạo phức, ở đây $a_0 = 1$, có thể chuyển thẳng sang xây dựng φ_1

Các phương pháp chuẩn độ điện thế xác định hằng số cân bằng. Khi tạo phức với anion-phối tử của axit yếu các ion hydro bị đẩy ra do sự cạnh tranh dành phối tử giữa các ion kim loại và hydro. Giả sử v_0 *ml* dung dịch với các nồng độ của muối $M(ClO_4)_n$ (c^0_M), của axit $HClO_4$ ($c^0_{HClO_4}$), của axit H_mL (c^0_L), mà anion của nó là phối tử và với lực ion I_0 (được tạo nên bằng cách thêm $NaClO_4$) được chuẩn độ bằng xút NaOH với nồng độ c_x. Đo thể tích của xút thêm v_{xi} và $p[H]_i = -lg[H]_i$ tại từng điểm i của đường cong chuẩn độ. Nếu xút có lực ion I_0, có thể bỏ qua các thay đổi I trong tiến trình chuẩn độ. Sau khi thừa nhận $h = [H^+] \gg [OH^-]$, ta nhận được $v_i = v_0 + v_{xi}$; $h_i = 10^{-p[H]_i}$; $c_{H_i} = \left(mc^0_L v_0 + c_{HClO_4} v_0 - c_x v_i\right)/v_i$ $c_{L_i} = c^0_L v_0 / v_i$; $c_{M_i} = c^0_M v_0 / v_i$; . Trong phương pháp của Bjerrum người ta chỉ lưu ý đến sự tồn tại của các phức không proton hóa. Nếu trong khoảng pH nghiên cứu mà axit H_mL bị phân li đáng kể, thì cần phải biết các hằng số proton hóa của anion L^{m-}. Sử dụng phương trình cân bằng vật chất cho các ion hydro (phương trình 7.6) thì có thể tính được $[L]_i = \left(c_{H_i} - h_i\right)/\varphi_i$, và sau đó là $\bar{n} = \left(c_{L_i} - [L]_i f_i\right)/c_{M_i}$. Sau khi tuyến tính hóa phương trình:

$$\bar{n} = \sum j\beta_j [L]^j / \left(1 + \sum \beta_j [L]^j\right) \tag{7.8}$$

ta nhận được biểu thức:

$$\frac{\bar{n}}{\left(1-\bar{n}\right)[L]} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}[L] + \beta_3 \frac{3-\bar{n}}{1-\bar{n}}[L]^2 + \dots,$$

nó có thể phục vụ cho việc xác định các hằng số cân bằng theo PBN. Nếu axit H_mL, ví dụ glycerin hoặc glycol, thực tế không bị phân li trong khoảng pH nghiên cứu, thì người ta chuyển qua các hằng số trao đổi:

$$K_j = \frac{[ML_j][H]^{mj}}{[H_mL]^j[M]}.$$

Giá trị $\bar{n}$ được tính theo công thức:

$$\bar{n}_i = \frac{[H]_i - c_{H_i}}{mc_{M_i}},$$

trong khi đó người ta lại không tính đến các ion hydro, có trong H_mL, khi tính toán giá trị c_{H_i}. Nếu đặt $t = [H_mL]/k^m$, ta sẽ nhận được $[ML_j] = K_j[M]t^j$ và ghi lại $\bar{n}$ dưới dạng:

$$\bar{n} = \frac{K_1t + 2K_2t^2 + ... + nK_nt^n}{1 + K_1t + K_2t^2 + ... + K_nt^n}. \quad (7.9)$$

Tuyến tính hóa biểu thức (7.9) ta có:

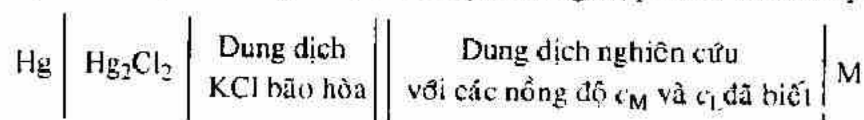
$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})t} = K_1 + K_2\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}}t + ... + K_j\frac{j-\bar{n}}{1-\bar{n}}t^{j-1} + ...$$

Người ta tính K_j bằng phương pháp bình phương nhỏ nhất. Nếu biết được các hằng số proton hóa của phối tử thì $\beta_j = K_jB_m^j$.

Các nồng độ cân bằng của một số cation có thể được xác định nhờ sự giúp đỡ của các điện cực loại 1: kim loại (đối với Ag^+, Au^{2+}, Hg^{2+}), hỗn hống tĩnh (đối với Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}) hoặc hỗn hống nhỏ giọt (đối với Cu^{2+}, Ga^{3+}, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+). Khi lực ion không đổi có thể cho rằng, thế của các điện tử π (đối với M^{n+}) được biểu diễn bằng phương trình:

$$\pi = \pi_0 + \frac{\theta}{n}\lg[M^{n+}]$$

ở đây $\theta = 2,3RT/F$ (59,16 mv ở 25°C); π_0 – thế điện cực tiêu chuẩn. Thường hơn hết là người ta lập các mạch chuyển: hoặc với việc ứng dụng pin-nửa tiêu chuẩn với thế đã biết, ví dụ pin-nửa calomen bão hòa, hoặc các mạch cô đặc kép. Trong trường hợp đầu, ta có mạch:



Mạch đã cho thường phải làm phức tạp bằng cách đưa vào các cầu nối trung gian, để tránh việc tạo thành các tủa $KClO_4$, AgCl, v.v... Sức điện động E của mạch như thế bằng $\pi_1 - \pi_2 + \pi_j$, hơn nữa π_j – thế

khuếch tán, người ta tìm cách tính đến thế này hoặc là giảm thiểu nó (thường nó được tính bằng không), còn π_1 và π_2 – thế của các điện cực thứ nhất và thứ hai. Đặt $\pi_1 - \pi_2 = E^0$, ta nhận được:

$$E = E^0 + \frac{\theta}{n}\lg\left[M^{n+}\right]$$

E^0 được xác định nhờ các dung dịch không chứa phối tử và có $c_M = [M^{n+}]$. Biết được E^0, E và c_M đối với dung dịch nghiên cứu sẽ tính được $F = c_M/[M]$.

Lập mạch cô đặc kép từ các nửa đồng nhất

$$M \left| \begin{array}{c} \text{Dung dịch } M(ClO_4)_n \\ \text{với } I = I_0,\ c_M = c_M^0 \end{array} \right\|\left| \begin{array}{c} \text{Dung dịch } M(ClO_4) \\ \text{với } I = I_0,\ c_M = c_M^0 \end{array} \right| M$$

Sức điện động và E^0 của mạch như thế đều bằng không. Khi chuẩn độ dung dịch bên phải bằng dung dịch của phối tử với nồng độ c_L và $I = I_0$, ta có:

$$c_{M_i} = \frac{c_M^0 v_0}{v_0 + v_{L_i}} \quad \text{và} \quad E_i = \pi_{ji} + \frac{\theta}{n}\lg\frac{c_{M_i}}{[M]_i} + \frac{\theta}{n}\lg\frac{v_0 + v_{L_i}}{v_0}.$$

Do đó,

$$\lg F_i = \frac{(E_i - \pi_{ji})n}{\theta} + \lg\frac{v_0}{v_0 + v_{L_i}}. \qquad (7.10)$$

Nếu bỏ qua thế khuếch tán ($\pi_{ji} \approx 0$) trong (7.10), thì việc tính toán F trở nên đơn giản.

Việc tính toán các hằng số cân bằng với sự giúp đỡ của hàm F bị phức tạp hóa, do trong phương trình (7.7) có các nồng độ cân bằng của phối tử, mà ta chưa biết. Để tính các nồng độ cân bằng, người ta ứng dụng phương pháp gần đúng liên tiếp của Leden và sử dụng các phương trình (7.6) và (7.8). Định các trị số xấp xỉ ban đầu đối với các giá trị $\bar{n}$ (trong trường hợp đơn giản nhất, người ta cho rằng, tất cả các $\bar{n}$ đều bằng không) và tính [L] theo phương trình (7.6). Các giá trị [L] thu được đều được đưa vào phương trình (7.7) và tính các giá trị xấp xỉ của các hằng số β_j bằng phương pháp đồ thị (hoặc theo PBN). Đưa các giá trị β_j ấy vào (7.8), xác định phép gần đúng mới đối với các giá trị $\bar{n}$, lại tính các giá trị [L] và β_j và tiếp tục phép tính cho đến khi nhận được các giá trị không đổi của β_j.

Thường thì người ta chỉ áp dụng phương pháp Leden với $f \approx 1$, khi anion của axit mạnh hoặc anion của axit yếu ở các giá trị pH cao làm phối tử. Khi đó việc đo pH của các dung dịch nghiên cứu trở nên thừa.

Điện cực loại hai là điện cực thuận nghịch đối với các ion kim loại nào đó và đang tiếp xúc với muối khó tan của chính kim loại đó. Điện cực loại hai thuận nghịch đối với anion L^{m-} của muối đó và thế của nó được thể hiện bằng phương trình:

$$\pi = \pi_0 - \frac{\theta}{m}\lg[L].$$

Trong số các điện cực loại hai thì các điện cực halogennua bạc và halogenua thủy ngân, đặc biệt là điện cực calomel và clorua bạc là được biết nhiều hơn cả, ngoài ra còn phải kể đến Ag/AgSCN, Ag/AgNa, $Ag/Ag_2C_2O_4$, Ag/Ag_3PO_4, Hg/Hg_2SO_4, v.v... Nếu sử dụng mạch chuyển thì có thể xác định [L] trong các dung dịch nghiên cứu, tính $\bar{n}$ theo phương trình (7.5) và sau khi tuyến tính hóa biểu thức đối với $\bar{n}$ tính được các hằng số cân bằng. Bởi vì đối với việc tính toán $\bar{n}$, nếu $f \neq 1$, thì không cần thiết phải đo pH, do đó người ta sử dụng phương pháp này chỉ để xác định độ bền của các phức halogenua, thiocyanua và các phức khác với các anion-phối tử của các axit mạnh, còn đối với các anion của các axit yếu thì người ta áp dụng phương pháp Bjerrum.

Có thể mở rộng các khả năng của phép đo điện thế với việc sử dụng các phương pháp cạnh tranh. Thực tế phương pháp Bjerrum đã là phương pháp cạnh tranh: các ion hydro bị đẩy ra do kết quả của việc cạnh tranh giành phối tử giữa các ion hydro và kim loại. Tương tự như vậy, có thể diễn ra sự cạnh tranh giành phối tử giữa các ion kim loại và thủy ngân với việc thủy ngân bị đẩy ra.

Giả sử dung dịch chứa Hg^{2+}, M^{n+} và phối tử với nồng độ c^0_{Hg}, c_M và c_L tương ứng, chịu đựng được với thủy ngân kim loại trong khí quyển nitơ. Hơn nữa, một phần thủy ngân bị hòa tan:



$$Hg + Hg^{2+} \leftrightarrow Hg_2^{2+} \quad (7.11)$$

Nếu ion Hg_2^{2+} không tạo được phức, còn các ion Hg^{2+} và M^{n+} chỉ tạo được phức có thành phần 1 : 1, thì các phương trình cân bằng vật chất có dạng:

$$c_{Hg} = [Hg^{2+}] + 2[Hg_2^{2+}] + [HgL] = c^0_{Hg} + [Hg_2^{2+}], \quad (7.12)$$

$$c_L = [L]f + [HgL] + [ML], \quad (7.13)$$

$$c_M = [M] + [ML]. \quad (7.14)$$

Sau khi đo $[Hg^{2+}]$ với sự giúp đỡ của điện cực thủy ngân, chúng ta tính $[Hg_2^{2+}]$ có sử dụng định luật tác dụng khối lượng đối với cân bằng (7.11), $q = [Hg_2^{2+}]/[Hg^{2+}]$, và tính [HgL] theo (7.12):

$$[HgL] = c^0_{Hg} - [Hg^{2+}](q+1).$$

Nếu biết hằng số bền cua phức HgL, thì có thể tính liên tiếp

$$[L] = \frac{[HgL]}{\beta_{HgL}[Hg^{2+}]}; \quad [ML] = c_L - [L]f - [HgL]; \quad [M] = c_M - [ML] \text{ và}$$

$$\beta_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

Thêm vào đó, đại lượng $[L]/f$ thường nhỏ và được bỏ qua, do đó việc đo pH là thừa.

Các phương pháp liên quan tới sự nghiên cứu cân bằng dị thể. Giả sử muối M_xL_y hòa tan tương hợp trong các dung dịch có chứa các nồng độ khác nhau của anion-chất kết tủa L, hơn nữa lực ion của các dung dịch bão hòa gần như là hằng số. Đơn vị đo của độ hòa tan của muối M_xL_y là nồng độ của kim loại c_M, được xác định bằng phân tích, còn $c_L = yc_M/x$, ở đây x và y là các hệ số tỉ lượng trong công thức của muối. Đặt tích số tan (TST) = $[M]^x [L]^y$ vào biểu thức cho hàm số độ tạo phức $F = c_M/[M]$, ta nhận được:

$$TST \times F = c_M[L]^{y/x} = TST + (TST\beta_1)[L] + (TST\beta_2)[L]^2 + \ldots \quad (7.15)$$

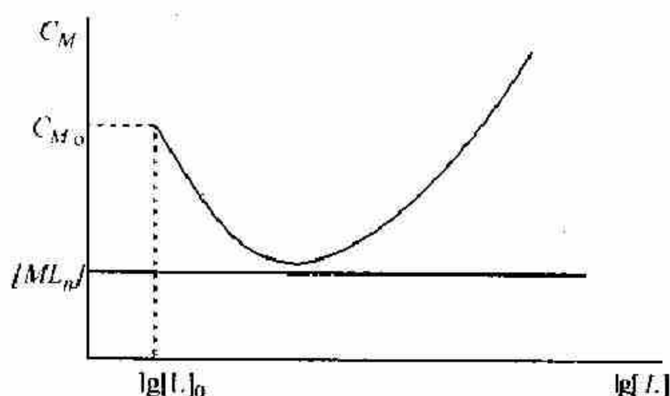
Cũng như trong phương pháp Leden, sau khi gán các trị gần đúng cho $\bar{n}$ người ta tính [L] và tích của TSTF, đánh giá một cách gần đúng các hệ số của phương trình (7.13): TST, TSTβ_1, TSTβ_2, v.v..., tính gần đúng β_j và từ đó hiệu chỉnh lại $\bar{n}$. Người ta tiếp tục tính toán cho đến khi có được sự tương hợp.

Bây giờ ta xét sự phụ thuộc của độ hòa tan của muối vào sự dư thừa chất kết tủa, tức là c_M phụ thuộc vào [L]. Từ biểu thức (7.15) suy ra rằng, nếu các phức tích điện dương (cation) ML_i với $i < y/x$ chiếm ưu thế, thì giá trị c_M giảm xuống khi tăng [L]. Nếu phức trung hòa ML_i (với $i = y/x$) có tồn tại thì nồng độ của nó phải bằng TSTβ_i, là hằng số và nó xác định cực tiểu, mà thấp hơn cực tiểu này thì đại lượng c_M không thể hạ thấp hơn được nữa. Theo mức độ tăng của [L] có thể đạt được vùng, mà ở đó các phức tích điện âm (anion) với

$i > y/x$ chiếm ưu thế. Hơn nữa độ hòa tan tăng theo sự tăng của [L] (hình 7.4). Ví dụ, ta ghi lại biểu thức đối với độ hòa tan của $PbCl_2$:

$$c_{Pb} = [Pb^{2+}] + [PbCl^+] + [PbCl_2^0] + [PbCl_3^-] + [PbCl_4^{2-}] + ... =$$
$$= TST([Cl]^{-2} + \beta_1[Cl]^{-1} + \beta_2 + \beta_3[Cl] + \beta_4[Cl]^2 + ...).$$

từ đây thấy rằng, c_{Pb} giảm xuống theo chiều tăng [Cl], khi các phức Pb^{2+} và $PbCl^+$ chiếm ưu thế, thì nồng độ phức $PbCl_2^0$ không đổi, còn các phức $PbCl_3^-$ và $PbCl_4^{2-}$ làm tăng độ hòa tan theo chiều tăng [Cl]. Sự hòa tan trong lượng dư anion-chất kết tủa là đặc trưng đối với các hydroxit lưỡng tính (trong lượng dư OH^-), đối với các sulfua asen, antimon, v.v... (trong lượng dư S^{2-}), đối với AgCl và $PbCl_2$ (trong lượng dư Cl^-).



Hình 7.4. Sự phụ thuộc của độ hòa tan của muối vào lg[L] khi tạo các phức anion

Ta hãy xét việc tách chiết trong các hệ thống với các hợp chất phức. Giả sử ML_n^0 – hạng duy nhất của các phần tử chứa kim loại, chiết được trong phaz hữu cơ, tức là $(c_M)_{hữu\ cơ} = [ML_n]_{hữu\ cơ}$.

Khi cố định môi trường trong phaz nước và khi có những thay đổi không đáng kể trong thành phần của dung môi hữu cơ thì định luật phân bố có thể biểu diễn dưới dạng:

$$q = \frac{[ML_n]_{hữu\ cơ}}{[ML_n]_{nước}} \quad (7.16)$$

ở đây q – hằng số phân bố. Bằng phân tích chúng ta xác định $(c_M)_{hữu\ cơ}$ và $(c_M)_{nước}$ trong các phaz cân bằng, hệ thức của chúng được gọi là hệ số tách Q:

$$Q = \frac{(c_M)_{hữu\ cơ}}{(c_M)_{nước}} = \frac{[ML_n]_{hữu\ cơ}}{[M]_{nước}F} \qquad (7.17)$$

Từ (7.16) phải có:

$$[ML_n]_{hữu\ cơ} = q\beta_n[M]_{nước}[L]^n_{nước}$$

và phương trình (7.17) được biến đổi*:

$$Q = \frac{q\beta_n[L]^n}{F} = q\alpha_n,$$

tức là hệ số tách tỉ lệ với hiệu suất của phức trung hòa. Nếu khi tăng [L] mà các phức anion không được tạo thành, thì α_n hướng tới đơn vị, còn Q hướng tới q; nếu mà các phức anion được tạo thành, thì giá trị của Q, sau khi đạt được cực đại, sẽ bắt đầu giảm. Sau khi xác định $1/q\beta_n$ thông qua ξ, ta nhận được:

$$\xi F = \frac{[L]^n}{Q} = \xi + (\xi\beta_1)[L] + (\xi\beta_2)[L]^2 + \dots \qquad (7.18)$$

Cách tính hằng số cân bằng β_n trong phương trình (7.16) tương tự như cách tính trong phương pháp độ hòa tan.

Người ta cũng nghiên cứu tính tan của muối axit yếu trong axit mạnh để xác định hằng số cân bằng. Độ hòa tan của những muối như thế tăng lên theo chiều tăng của độ axit. Nếu duy trì lực ion không đổi trong các dung dịch bão hòa và tính TST đối với muối M_xL_y theo công thức:

$$\text{TST} = (c_M)^x\left(\frac{y}{x}c_M\right)^y / f^y ,$$

mà không kể đến sự tạo phức, thì đại lượng đó ở những giá trị pH thấp, khi phức bị phân hủy, sẽ gần với giá trị thực của TST, và nó sẽ tăng khi pH tăng. Trong trường hợp tổng quát, căn cứ vào sự phụ thuộc của độ hòa tan vào pH người ta tính các hằng số cân bằng

---

* Từ đây chỉ số "nước" trong các phương trình sẽ được bỏ qua.

phương pháp cực tiểu hóa phương sai trên máy tính điện tử. Nếu thành phần của muối là ML và không cần tính đến sự tạo thành các phức chất, ngoại trừ [ML^0], thì việc tính toán được đơn giản đi: vì $c_M = c_L$, [M] = c_M – [ML], [L] = (c_L – [ML])/f và [ML] = χ = TSTβ_1, nên:

$$(c_M - \chi)^2 / f = TST. \qquad (7.19)$$

Tuyến tính hóa phương trình (7.17), ta nhận được:

$$c_M = \sqrt{TST} \cdot \sqrt{f} + \chi,$$

tức là theo sự phụ thuộc của c_M vào $\sqrt{f}$ có thể xác định $\sqrt{TST}$ và χ bằng phương pháp đồ thị và tính TST và $\beta_1 = \chi$/TST.

Các phương pháp liên quan đến sự nghiên cứu các hàm bổ sung của thành phần dung dịch. Trong chừng mực mà sự giải thích các phép đo của tất cả các hàm bổ sung thành phần tương tự nhau, chúng ta chỉ xét các phương pháp quang trắc phổ.

Phổ điện tử hấp thu trong các tọa độ D - λ thường có dạng tổng của các Gaussian biến dạng. Ở bất kì bước sóng nào cũng tuân theo định luật Bouguer – Lambert – Beer:

$$D = l\sum \varepsilon_i[A_i], \qquad (7.20)$$

ở đây [A_i] – các nồng độ cân bằng của các chất A_i. Đối với hệ của các phức đơn nhân phương trình (VII.20) được biến đổi thành dạng:

$$\frac{D}{\ell c_M} = \bar{\varepsilon} = \sum \varepsilon_i \alpha_i = \frac{\varepsilon_0 + \varepsilon_1\beta_1[L] + \varepsilon_2\beta_2[L]^2 + ...}{1 + \beta_1[L] + \beta_2[L]^2 + ...}. \qquad (7.21)$$

Việc tính toán các hằng số bền và các hệ số ε_i thường hơn hết được thực hiện trên máy tính điện tử bằng phương pháp cực tiểu hóa phương sai. Từ các phương pháp đồ thị hoặc phương pháp tính toán-đồ thị được biết nhiều hơn cả là phương pháp Iacimirski-Budarin, trong đó phương trình (7.19) được biểu diễn dưới dạng:

$$0 = (\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0) + \beta_1[L](\bar{\varepsilon} - \varepsilon_1) + \beta_2[L]^2(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_2) + ... \qquad (7.22)$$

Trong điều kiện $c_L \gg c_M$ đối với các anion của axit mạnh người ta thừa nhận [L] ≈ c_L. Sau khi thừa nhận rằng, ở những giá trị nhỏ của [L] các số hạng với $[L]^2$, $[L]^3$ v.v... không đáng kể, người ta bỏ chúng ra ngoài và nhận được:

$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_1 - \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0}{c_L} \cdot \frac{1}{\beta_1} = \varepsilon_1 - \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0}{c_L} \cdot \frac{1}{\chi_1}.$$

Ta kí hiệu $(\bar{\varepsilon} - \varepsilon_0)/c_l$ là t_1 và ngoại suy phần tuyến tính của đồ thị sự phụ thuộc của $\bar{\varepsilon}$ vào t_1, tương ứng với các giá trị nhỏ của c_L (t_1 lớn) tại $t_1 = 0$. Người ta nhận được sự giao nhau ε_1 và độ dốc $1/\chi_1$. Phương trình (7.20), có tính đến số hạng bình phương, dẫn tới dạng:

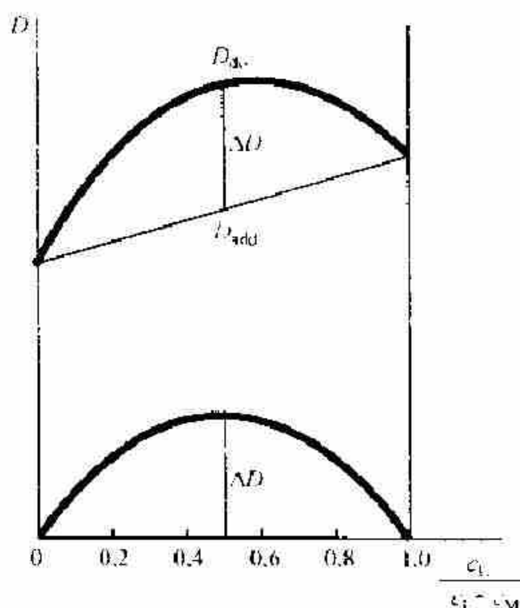
$$\bar{\varepsilon} = \varepsilon_2 - \frac{t_2}{\chi_2},$$

ở đây $t_2 = \frac{1}{c_L}\left(\frac{t_1}{\chi_1} + \bar{\varepsilon} - \varepsilon_1\right)$ có thể được tính toán với việc sử dụng các giá trị nhận được của χ_1 và ε_1. Căn cứ vào đồ thị phụ thuộc của $\bar{\varepsilon}$ vào t_2 có thể tính được χ_2 và ε_2 và xây dựng hàm bổ sung $t_3 = \frac{1}{c_L}\left(\frac{t_2}{\chi_2} + \bar{\varepsilon} - \varepsilon_2\right)$, v.v...

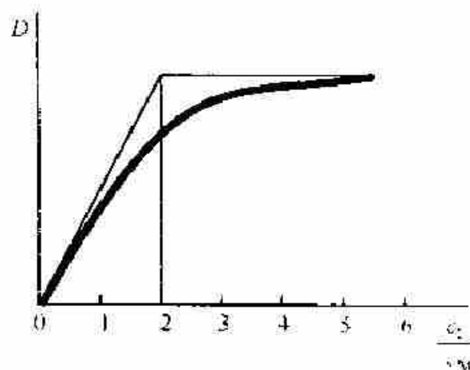
Nếu một phức được tạo thành hoặc chiếm ưu thế, thì có thể sử dụng hàng loạt các phương pháp đơn giản hóa. Để xác định thành phần của phức chiếm ưu thế người ta áp dụng phương pháp các loạt đồng phân tử gam (phương pháp Ostromyslensky – Job) hoặc phương pháp tỉ lệ phân tử gam. Nội dung của phương pháp các loạt đồng phân tử gam là việc tạo thành các hỗn hợp với tỉ lệ biến thiên c_M/c_L và $c_M + c_L$ = const. Khi nghiên cứu các phức của axit yếu cần phải duy trì sự cố định của pH. Nếu D_M và D_L – mật độ quang của các dung dịch của ion kim loại và của phối tử tương ứng, thì mật độ quang của hỗn hợp của chúng với thành phần $c_L/c_M = x/(1 - x)$* khi không có sự tạo phức (D_{add}) phải bằng $xD_L + (1 - x)D_M$. Hiệu số của mật độ quang thực đo được D và D_{add} được gọi là sự lệch khỏi cộng tính: $\Delta D = D - D_{add}$. Giá trị $x/(1 - x)$, tương ứng với cực đại của đường cong ΔD – thành phần, bằng tỉ lệ của các hệ số β và α trong phức chiếm ưu thế $M_\alpha L_\beta$ (hình 7.5). Nếu phức đó là đơn nhân, thì $x/(1 - x)$ bằng n trong công thức ML_n. Phương pháp ít thích hợp để xác định thành phần các phức ML_n với $2 \le n \le 5$, vì các giá trị x, tương ứng với các giá trị n đó, gần nhau:

x	0,5	0,67	0,75	0,80	0,83
$n = \frac{x}{1-x}$	1	2	3	4	5

* Kí hiệu $c_L/(c_M + c_L)$ là x, khi đó $c_M/(c_M + c_L) = 1 - x$.



Hình 7.5. Xác định thành phần của phức bằng phương pháp loạt đồng phân tử gam



Hình 7.6. Xác định thành phần của phức, tỉ lệ phân tử gam. nếu ion kim loại và phối tử không màu.

Trong phương pháp tỉ lệ phân tử gam, người ta thao tác bằng các dung dịch, trong đó ở nồng độ cố định c_M, các giá trị c_L (pH = const). Đối với các phức ML_n với độ bền cao, thì quan sát thấy sự gãy trên đồ thị của sự phụ thuộc của D vào c_L khi c_L: $c_M = n$ (hình 7.6). Bất kì một phức nào với độ bền trung bình hoặc nhỏ mà phân li một phần, thì sẽ dẫn đến việc "làm dịu" nếp gãy của đường cong. Nếu đã xác lập được rằng, phức với thành phần 1:1 được tạo thành, thì khi $f \approx 1$ và kí hiệu [ML] qua y ta nhận được:

$$y^2 - \left(c_M + c_L + \frac{1}{\beta_1}\right)y + c_M c_L = 0. \tag{7.23}$$

Nếu ở bước sóng đã cho mà phối tử không hấp thu, sự hấp thu của ion kim loại tự do $D_M = \ell\varepsilon_M c_M$ và phép đo D của hàng loạt các dung dịch với c_M = const và $c_L \gg c_M$, thì phép thế $y = \Delta D/\Delta\varepsilon\ell$, ở đây: $\Delta D = D - D_M$ và $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{ML} - \varepsilon_L$, trong phương trình (7.21) dẫn đến phương trình Beneshy – Hildebrande:

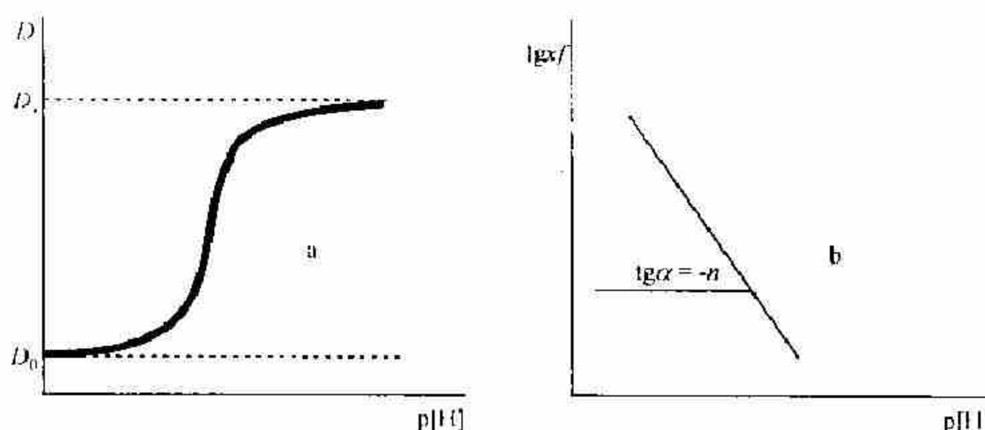
$$\frac{1}{\Delta D} = \frac{1}{\ell c_M \Delta\varepsilon} + \frac{1}{\ell c_M \Delta\varepsilon} \cdot \frac{1}{\beta_1} \cdot \frac{1}{c_L}. \tag{7.24}$$

Như đã thấy từ phương trình (7.22), sự phụ thuộc của $1/\Delta D$ vào

$1/c_L$ cần phải tuyến tính với góc nghiêng *tang* $1/fc_M\Delta\varepsilon\beta_1$ và với chỗ giao nhau $1/fc_M\Delta\varepsilon$. Sau khi chia chỗ giao nhau cho đại lượng góc nghiêng *tang*, ta nhận được β_1, còn từ $1/fc_M\Delta\varepsilon$ ta tính $\Delta\varepsilon$.

Đối với phức MH_nL người ta nghiên cứu sự phụ thuộc của *D* vào p[H] khi cố định tỉ lệ $c_M:c_L$. Nếu *n* không đổi, thì sự phụ thuộc đó có dạng đường cong với hai đường tiệm cận ngang $D = D_0$ và $D = D_\tau$ (hình 7.7). Thêm vào đó có thể tính hiệu suất của phức theo mật độ quang:

$$\alpha = \frac{D - D_0}{D_\tau - D_0}.$$



Hình 7.7. Sự phụ thuộc của D (a) và của lgfx (b) vào p[H]

Nếu ion kim loại có lượng dư, tức là $c_M:c_L = Q > 1$, thì hằng số tạo phức bằng:

$$\beta_{1n} = \frac{[MH_nL]}{[M][H_nL]} = \frac{\alpha c_L f}{(1-\alpha)(Q-\alpha)c_L^2 B_n [H]^n}.$$

Sau khi chỉ định $\alpha/(1 - \alpha)(Q - \alpha)$ qua *x*, ta có:

$$\lg xf = -np[H] + \lg \beta_{1n} c_L B_n.$$

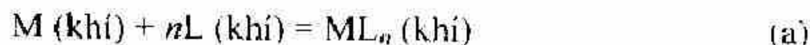
Sau khi dựng đồ thị sự phụ thuộc của lg*xf* vào p[H], người ta xác định *n* theo độ dốc của đường thẳng, còn từ điểm cắt của đường thẳng với trục tọa độ người ta tính β_{1n}.

II. KHÁI NIỆM VỀ ĐỘ BỀN CỦA HỢP CHẤT PHỨC

Độ bền nhiệt động học được đặc trưng bằng những đại lượng sau đây:

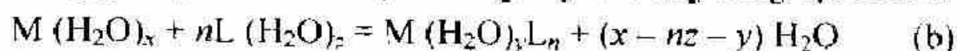
1) Bằng sự thay đổi tiêu chuẩn của thế đẳng nhiệt đẳng áp ΔG^0 đối với quá trình tạo thành phức ML_n từ ion kim loại và từ các phối tử

trong phaz hơi (bỏ qua điện tích của các ion trong các phương trình khá qui của các phản ứng):



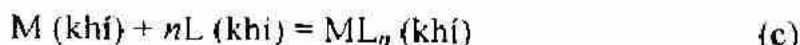
$$M\ (\text{khí}) + nL\ (\text{khí}) = ML_n\ (\text{khí}) \qquad (a)$$

2) Bằng giá trị ΔG^0 đối với phản ứng xảy ra trong dung dịch nước.

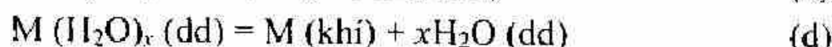


$$M\ (H_2O)_x + nL\ (H_2O)_z = M\ (H_2O)_y L_n + (x - nz - y)\ H_2O \qquad (b)$$

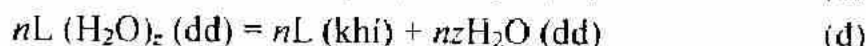
Có thể hình dung phản ứng (b) dưới dạng các phản ứng đơn giản hơn:



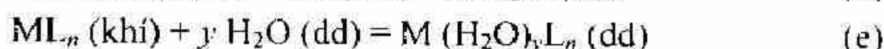
$$M\ (\text{khí}) + nL\ (\text{khí}) = ML_n\ (\text{khí}) \qquad (c)$$



$$M\ (H_2O)_x\ (\text{dd}) = M\ (\text{khí}) + xH_2O\ (\text{dd}) \qquad (d)$$



$$nL\ (H_2O)_z\ (\text{dd}) = nL\ (\text{khí}) + nzH_2O\ (\text{dd}) \qquad (d)$$



$$ML_n\ (\text{khí}) + y\ H_2O\ (\text{dd}) = M\ (H_2O)_y L_n\ (\text{dd}) \qquad (e)$$

ở đây phản ứng (c) trùng với phản ứng (a), các phản ứng còn lại – đó là những phản ứng hydrat hóa của ion kim loại, phối tử và của phức chất tương ứng;

3) Bằng hiệu suất của ion phức trong những điều kiện tiêu chuẩn. Trong thực tế phân tích người ta thường so sánh độ bền của các phức của cùng một cation với các phối tử khác nhau theo hiệu suất hoặc theo cách xử sự của những phức đó khi phân hủy chúng bằng một thuốc thử nào đó trong cùng một điều kiện. Độ bền của loại đó phụ thuộc vào hiệu suất α_n. Nếu chọn pH và các nồng độ tiêu chuẩn của phối tử là c_L và của ion kim loại là c_M, thêm vào đó $c_M \ll c_L$, thì:

$$\alpha_n = \beta_n \left(\frac{c_L}{f} \right)^n \frac{1}{F},$$

ở đây $\beta_n = [ML_n] / [M][L]^n$ – hằng số cân bằng của phản ứng (b). Nếu hiệu suất của các phức 1:1 trở nên bằng nhau, và trong hệ thống chỉ có những phức đó được tạo thành, thì $c_L \approx [L]f$ và:

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1 [L]}{1 + \beta_1 [L]} \approx \frac{\beta_1 c_L}{f + \beta_1 c_L}.$$

Nếu $c_A = c_L$, thì tỉ số các hiệu suất đối với các phối tử A và L bằng:

$$\alpha_{1A} : \alpha_{1L} = \frac{\beta_{1A}}{f_A + \beta_{1A} c_A} : \frac{\beta_{1L}}{f_L + \beta_{1L} c_L}.$$

Nếu hiệu suất của các phức là nhỏ và $f_L \gg \beta_{1L} c_L$, còn $f_A \gg \beta_{1A} c_A$, thì tỉ số các hiệu suất bằng:

$$\alpha_{1A} : \alpha_{1L} = \frac{\beta_{1A}}{f_A} : \frac{\beta_{1L}}{f_L}$$

Ở đây độ bền được xác định bằng đại lượng ($\lg\beta_1 - \lg f$), tức là nó không chỉ phụ thuộc vào hằng số cân bằng của phản ứng (b), mà còn phụ thuộc vào hằng proton hóa của phối tử và pH.

Giá trị $\lg\beta_1$ đối với phức của cation M với phối tử *n* răng, về nguyên tắc, phải lớn hơn giá trị $\lg\beta_n$ đối với phức có *n* phối tử đơn răng giống nhau. Chẳng hạn, đối với phức $Co(NH_2CH_2CH_2NH_2)^{2+}$ $\lg\beta_1 = 5,93$, còn đối với phức $Co(NH_3)_2^{2+}$ $\lg\beta_2 = 3,74$. Tuy nhiên, sẽ là không đúng nếu từ đó ta rút ra kết luận về ảnh hưởng đặc biệt nào đó của sự tạo vòng đến các hằng số bền, vì β_1 và β_n có thứ nguyên khác nhau.

Đặc điểm của phức vòng càng là khi giảm nồng độ phối tử hoặc khi pha loãng dung dịch, thì hiệu suất của phức với phối tử *n* răng giảm chậm hơn, so với hiệu suất của phức tương tự với *n* phối tử đơn răng. Điều đó là do hiệu suất của ML phụ thuộc vào [L], còn hiệu suất của ML_n thì phụ thuộc vào $[L]^n$.

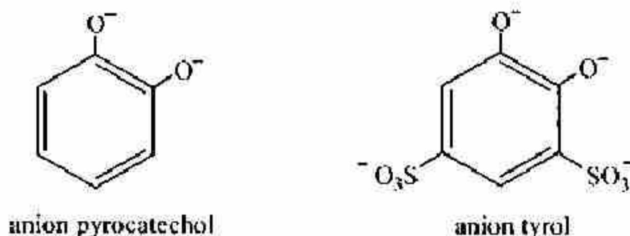
III. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐỘ BỀN CỦA CÁC PHẦN TỬ PHỨC CHẤT

Các yếu tố tĩnh điện. Nếu phức chất được tạo thành phần lớn dựa vào các lực tĩnh điện, thì sẽ xuất hiện một số tính qui luật sau đây:

1) Độ bền của phần tử phức tăng lên theo chiều tăng của cường độ trường của cation trung tâm, đặc biệt là theo chiều tăng của nó và theo sự giảm bán kính cation;

2) Các nguyên tử cho mà mang điện tích âm lớn nhất, thì có ái lực lớn nhất đối với cation. Sự tồn tại của các nhóm chức tích điện âm ở phối tử, mà không tham gia vào liên kết, thì sẽ làm tăng độ bền của phức chất, nếu sự tác động của các nhóm ấy không làm giảm điện tích của nguyên tử cho.

Chẳng hạn, việc so sánh các phức của lantan với các anion của pyrocatechol và tyrol



anion pyrocatechol　　anion tyrol

cho thấy, các nhóm sulfo của tyrol tuy không tham gia vào việc tạo phức, nhưng có góp phần vào độ bền của phức: các giá trị $lg\beta_1$ bằng 9,46 đối với pyrocatechol và 12,93 đối với tyrol.

Việc tích lũy các nhóm cho trong phân tử của phối tử làm tăng độ bền của hợp chất phức:

3) Sau khi anion-phối tử đầu tiên liên kết với ion kim loại thì điện tích dương của phức chất giảm xuống, vì vậy phối tử thứ hai cần phải liên kết yếu hơn, phối tử thứ ba – còn yếu hơn nữa, v.v..., và hằng số bền kiểu bậc:

$$\chi_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]}$$

đối với các anion-phối tử giảm theo chiều tăng *n*:

4) Khi một nhóm chức không tích điện, ví dụ -OH hoặc –COOH, bị mất ion hydro do sự phân li, thì khuynh hướng tạo phức của nó tăng lên. Vì vậy mà anion của axit tạo phức bền hơn là các dạng proton hóa của nó (HL, H_2L, v.v...).

Những tính chất qui luật đó không triển khai sang các phức được tạo thành chủ yếu theo sơ đồ cộng hóa trị. Tuy nhiên, thực tế trong tạo phức luôn có những lực hoạt động giống như những lực tĩnh điện. Giá trị của chúng tăng lên khi tăng điện tích hình thức của ion kim loại trung tâm; chẳng hạn, ở Cu^{2+} nó cao hơn là ở Cu^{+}, còn ở Fe^{3+} thì cao hơn ở Fe^{2+}.

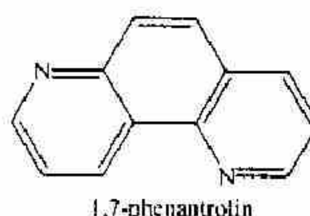
Các yếu tố hình học. Nếu đoạn thẳng nối hai nguyên tử cho của phối tử mà cắt các liên kết bất kì nào trong phân tử, hoặc chiều dài của nó lớn hơn 4Å, thì những nguyên tử cho đó không thể đóng vòng trên một ion kim loại. Ví dụ, trong số các dẫn xuất của benzen chỉ có những chất thế *ortho*, còn trong số các dẫn xuất của etylen thì chỉ có những hợp chất với các nhóm chức phân bố ở vị trí *cis* (như ở axit maleic) - mới là những phối tử bidentat.

Độ răng của những phối tử "cứng" của các phối tử, nói chung, dễ đem phân tích: dưới đây người ta giới thiệu các phối tử bidentat, và các phối tử không phải bidentat.

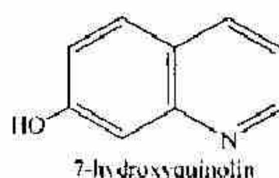
Các phối tử bidentat

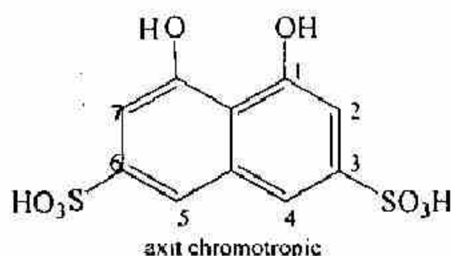
Các phối tử monodentat

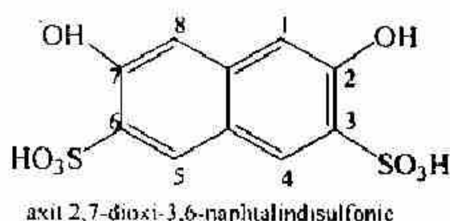

1,10-phenantrolin


1,7-phenantrolin

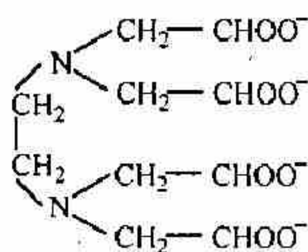

8-hydroxyquinolin

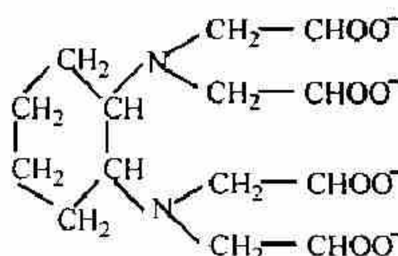

7-hydroxyquinolin


axit chromotropic


axit 2,7-dioxi-3,6-naphtalindisulfonic

Đối với các phối tử "mềm" thì một phần cấu dạng có thể thúc đẩy độ đa răng, còn một phần thì cản trở. Việc củng cố cấu dạng có lợi sẽ làm tăng độ bền của phức chất. Ví dụ là các phức của etylendiamintetraacetat (EDTA) – phối tử với sự quay tương đối tự do, - và của *trans*-1,2-diaminocyclohexantetraacetat (CDTA), ở đây cấu hình có lợi đã bị cầm tạo thành vòng:


EDTA


CDTA

Độ bền của các phức CDTA cao hơn của EDTA: chẳng hạn, ở I = 0,1 đối với $LaCDTA^-$ $lg\beta_1$ = 16,26, còn đối với $LaEDTA^-$ $lg\beta_1$ = 15,13.

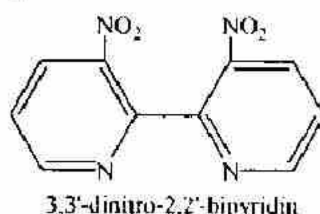
Những cản trở không gian, do các chất thế kồng kềnh tạo nên, lại cản trở việc tạo thành các cấu hình có lợi cho việc tạo phức. Trước

hết, chất thế có thể cản trở phối tử không phối trí trong việc tiếp nhận cấu hình có lợi. Ví dụ, phân tử 2,2'-bipyridin:



2,2'-bipyridin

ở trong cấu dạng có lợi cho việc tạo phức và xử sự tương tự như phân tử 1,10-phenantrolin, khi cấu dạng là phẳng. Các chất thế lớn, được đưa vào các vị trí 3 và 3':



3,3'-dinitro-2,2'-bipyridin

đẩy nhau, dẫn đến việc quay vòng pyridin chung quanh liên kết và đẩy các nguyên tử nitơ ra xa nhau, làm suy yếu khuynh hướng tạo phức của phân tử.

Điều thứ hai, sự tồn tại của cái "cổ áo" đặc thù bao quanh một cụm hình càng cua, ví dụ cụm các nhóm metyl trong phân tử 2,7-dimetyl-8-hydroxyquinolin:



2,7-dimetyl-8-hydroxyquinolin

hoặc là của vòng benzen trong phân tử N-oxid quinolin:



N-oxid quinolin

làm tăng vị trí do phối tử chiếm giữ trong cầu phối trí nội. Vì thế việc tạo thành phức 1:1 cần phải kèm theo sự dehydrat hóa và bất lợi hơn về năng lượng, tức là $\lg\beta_1$ bị giảm. Các phối tử kiểu như thế cản trở nhau trong việc tự tích lũy trong cầu phối trí, kết quả là làm giảm các giá trị $\lg\chi_2$, $\lg\chi_3$, v.v... và giảm số phối trí của ion kim loại (nếu như

hưởng đến sự tương quan giữa các hằng số bền theo bậc. Giả sử cấu hình của cầu phối trí là khối bát diện. Xác suất của việc đưa phối tử monodentat vào cầu phối trí tỉ lệ với số lượng các phân tử nước trong phức ML_{n-1} bị tấn công, còn xác suất tách phối tử đó khỏi phức đã tạo thành ML_n – tỉ lệ với số phối tử trong ML_n, tức là n. Hằng số bền bậc χ_n tỉ lệ với tỉ số của hai số đó. Đối với khối bát diện, χ_n tỉ lệ với $(7 - n)/n$, tức là:

$$\chi_1 : \chi_2 : \chi_3 : \chi_4 : \chi_5 : \chi_6 = 6:2,5:1,3:0,75:0,4:0,17.$$

Như vậy, mỗi giá trị của $\lg\chi_{n+1}$ thậm chí khi hoàn toàn bỏ qua các yếu tố năng lượng cũng phải nhỏ hơn $\lg\chi_n$ đến 0,3, thêm vào đó hiệu số này trong khi cấu hình của cầu phối trí không thay đổi, không phụ thuộc vào bản chất của ion kim loại.

IV. SỰ PHỤ THUỘC CỦA ĐỘ BỀN CỦA CÁC PHỨC CÓ THÀNH PHẦN 1:1 VÀO CÁC ĐẶC TRƯNG CỦA ION KIM LOẠI

Sự phụ thuộc của độ bền ($\lg\beta_1$) của các phức với thành phần 1:1 vào bản chất của ion kim loại được xác định theo sự tương quan giữa độ bền của các phức MA và RA (M và R – hai ion kim loại so sánh). Đối với các cation tám điện tử và các cation *f*, không kể Mg^{2+}, tồn tại mối tương quan tuyến tính:

$$\lg\beta_M = a_{MR}\lg\beta_R + b_{MR} \qquad (7.25)$$

Ví dụ, đối với các phức Zr^{4+} và La^{3+} (bảng 7.1, hình 7.8), phương trình (7.25) có dạng:

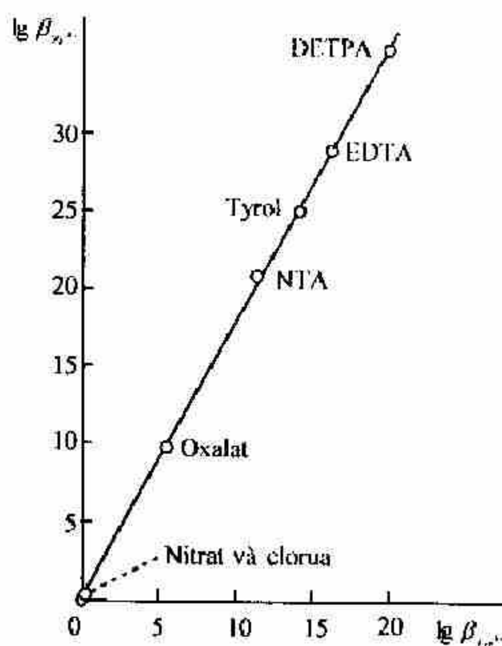
$$\lg\beta_{Zr} = 1,874\lg\beta_{La} + 0,105$$

Các hệ số a_{MR} trong phương trình (7.25) gần với tỉ số các thế của cation φ_M/φ_R (bảng 7.2), còn b_{MR} – gần với không (bảng 7.3). Vì vậy các giá trị $\lg\beta_M$ gần như tỉ lệ với các thế ion:

$$\frac{\lg\beta_M}{\lg\beta_R} \approx \frac{\varphi_M}{\varphi_R}$$

Bảng 7.1. Độ bền của các phức Zr^{4+} và La^{3+} ở 20-25°C

Phối tử	I	$\lg \beta_{La}$	$\lg \beta_{Zr}$
Nitrat	2,0	0,25	0,29
Clorua	4,0	-0,22	0,04
Oxalat	0,2	5,55	9,80
Nitrilotriacetat	0,1	10,47	20,80
Anion tyrol	0,1	13,05	25,40
EDTA	0,1	15,50	29,00
DETPA	0,1	19,96	36,73



Hình 7.8. Sự tương quan của độ bền các phức Zr^{4+} và La^{3+}

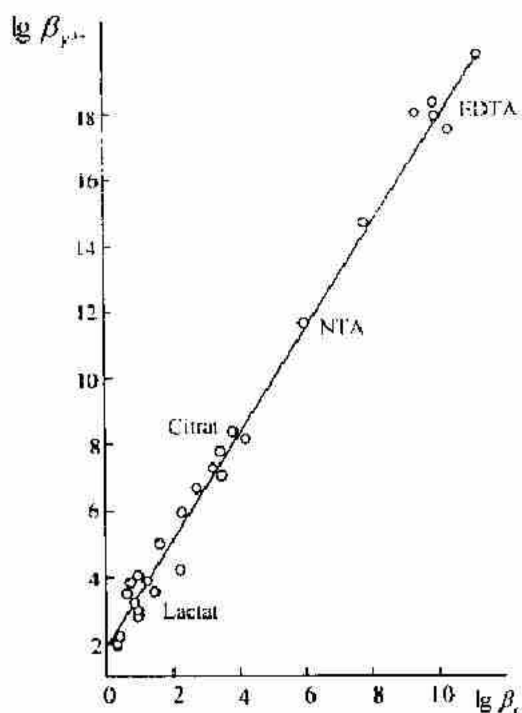
Bảng 7.2. Các hệ số a_{MR} trong phương trình (7.25)

M^{n+}	$a_{M,La}$	φ_M/φ_{La}	M^{n+}	$a_{M,La}$	φ_M/φ_{La}	M^{n+}	$a_{M,La}$	φ_M/φ_{La}
Y^{3+}	1,14	1,15	Th^{4+}	1,46	1,48	Sr^{2+}	1,12	1,12
Lu^{3+}	1,20	1,22	Ce^{4+}	1,55	1,59	Ca^{2+}	10,5	1,34
Sc^{3+}	1,48	1,46	Zr^{4+}	1,87	1,86	Ba^{2+}	8,35	0,58

Bảng 7.3. Các hệ số b_{MR} trong phương trình (7.25)

M^{n+}	$b_{M, La}$	M^{n+}	$b_{M, La}$
Y^{3+}	-0.23	Ce^{4+}	+0,19
Lu^{3+}	-0,02	Zr^{4+}	+0,10
Sc^{3+}	+0,63	Ba^{2+}	-1,00
Th^{4+}	+0,31		

Hệ thức tương quan đối với cặp khác của các ion được giới thiệu trên hình 7.9.



Hình 7.9. Sự tương quan của độ bền của các phức Y^{3+} và Ca^{2+}

Các giá trị $\lg\beta_M$ và $\lg\beta_M$ không liên kết với nhau bằng sự phụ thuộc chức năng và hệ thức tương quan (7.25) tồn tại là vì, cả hai đại lượng này đều phụ thuộc như nhau vào các đặc trưng của ion kim loại và phối tử:

$$\lg\beta_M = a_M f(L) + b_M, \quad (7.26)$$

$$\lg\beta_R = a_R f(L) + b_R. \quad (7.27)$$

ở đây a_M, a_R, b_M và b_R – các hằng số đối với cation đã cho; $f(L)$ – hàm số của các thông số của phối tử, giống nhau đối với cả hai cation. Tổ hợp (7.26) và (7.27), ta có:

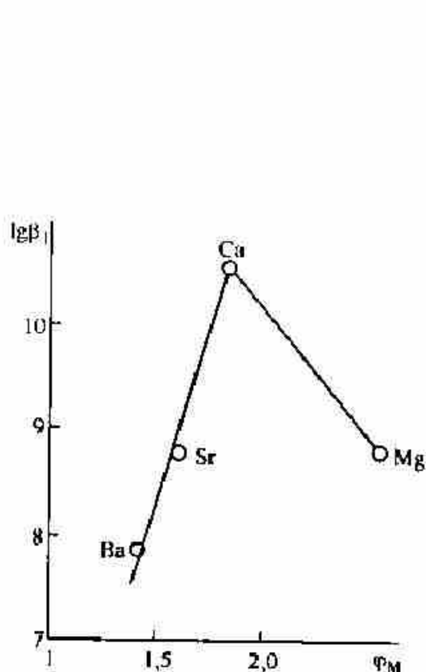
$$a_{MP} = \frac{a_M}{a_R}.$$

$$b_{MP} = b_M - a_{MP} b_R.$$

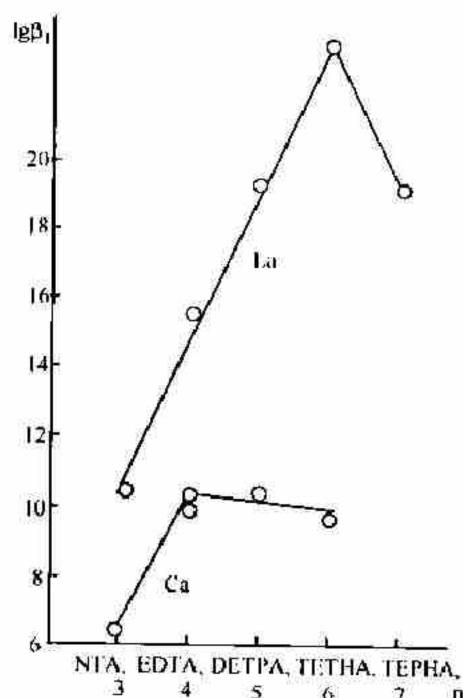
Do đó a_M và a_R tỉ lệ với φ_M và φ_R và đẳng thức (7.24) được viết lại dưới dạng:

$$\lg \beta_M = K\varphi_M f(L) + b_M. \tag{7.28}$$

Nếu phối tử kết hợp với các cation bằng phương pháp khác, thì $f(L) \neq$ const và hệ thức (7.25) không được thực hiện.



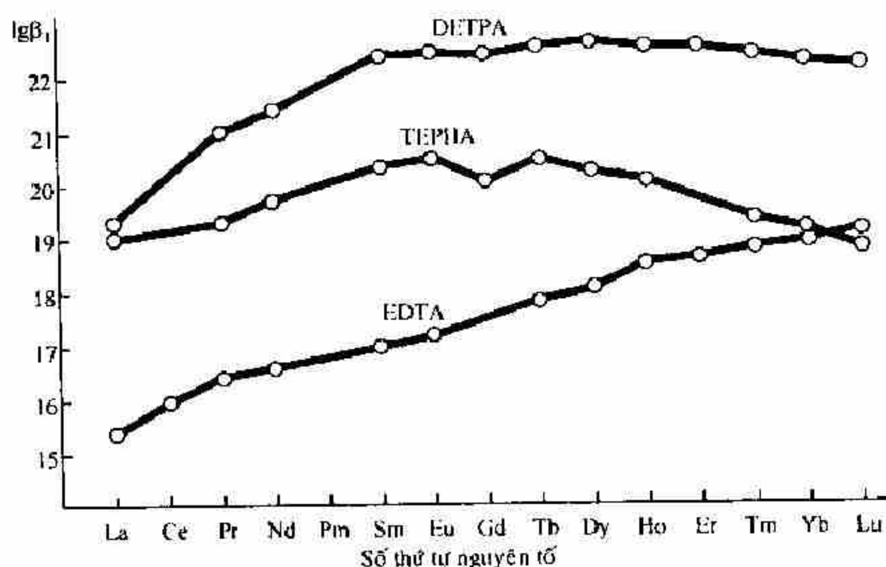
Hình 7.10. Sự phụ thuộc của $\lg\beta_1$ vào φ_M đối với các phức của các cation kiềm thổ với EDTA (20°C, I = 0,1).



Hình 7.11. Sự phụ thuộc của $\lg\beta_1$ vào số lượng các nhóm cacboxylic trong complexon đối với các phức của Ca và La.

Tính tỉ lệ của các giá trị $\lg\beta_M$ đối với các thế ion của các cation tám điện tử bị vi phạm khi sử dụng không đầy đủ độ răng của phối tử, do kích thước nhỏ của cation. Vì nguyên nhân đó mà ái lực đối với các ion Mg^{2+} và Al^{3+} ở các phối tử nhiều răng bị giảm, so với Ca^{2+} và

Sc^{3+} tương ứng (hình 7.10). Ở các phức của các cation có bán kính lớn (Ca^{2+}) hoặc với điện tích lớn (La^{3+}) thì những hạn chế hình học chỉ biểu lộ đối với các phối tử với độ răng rất cao. Ta hãy quan sát độ bền của các phức Ca^{2+} và La^{3+} trong dãy các axit aminopolycacboxylic (các phức), bắt đầu từ axit nitrylotriacetic (NTA). Ở các ion NTA, EDTA, dietylentriaminpentaacetat (DETPA), rietylentetraminhexaacetat (TETHA) và tetraetylenpentaminheptaacetat (TEPHA) khi chuyển từ phối tử sang phối tử, thì số lượng các nhóm chức tăng lên hai: đó là nguyên tử nitơ và nhóm cacboxylic. Thêm vào đó, độ bền của các phức thoạt đầu hầu như tăng tuyến tính (hình 7.11). Bắt đầu từ DETPA ở Ca^{2+} và từ TEPHA ở La^{3+} đã chấm dứt việc tăng $\lg\beta_1$, điều đó cho thấy những phối tử này không thể sử dụng tất cả các nhóm chức của chúng. Trong dãy các nguyên tố đất hiếm, độ bền của các phức thường tăng từ La^{3+} và Lu^{3+} (ví dụ, đối với EDTA), nhưng đối với DETPA và đặc biệt đối với TETHA thì độ bền giảm đột ngột một cách đặc trưng đến Lu^{3+} (hình 7.12). Điều đó có nguyên nhân là các hạn chế hình học đối với cation nhỏ Lu^{3+} trở nên cứng hơn.



Hình 7.12. Sự phụ thuộc của $\lg\beta_1$ đối với phức của các lantanoid với complexon ($I = 0,1$) vào số thứ tự của lantanoid

Độ bền của các phức của các cation đất hiếm và các cation *f* khác cũng liên quan tới độ bền của các phức tám điện tử bằng hệ thức dạng (7.5). Các thông số $a_{M,La}$ đối với các cation *f* (bảng 7.4) vượt qua tỉ số các thế ion một cách có hệ thống. Như vậy, việc tồn tại của phân mức

f đã lấp đầy một phần tương đương với việc tăng thế ion hiệu dụng của cation. Các giá trị $a_{M,La}$ cho phép đánh giá $(\varphi_M)_{hd}$:

$$(\varphi_M)_{hd} = a_{M,La}\,\varphi_{La}.$$

Bảng 7.4. Các thông số $a_{M,La}$ đối với các cation f

Cation	$a_{M,La}$	φ_M/φ_{La}	Cation	$a_{M,La}$	φ_M/φ_{La}
Ce^{3+}	1,033	1,033	Ho^{3+}	1,173	1,159
Pr^{3+}	1,063	1,051	Er^{3+}	1,184	1,170
Nd^{3+}	1,084	1,060	Tm^{3+}	1,185	1,170
Sm^{3+}	1,118	1,070	Yb^{3+}	1,194	1,216
Eu^{3+}	1,134	1,078	Am^{3+}	1,160	1,070
Gd^{3+}	1,136	1,097	Cm^{3+}	1,164	-
Tb^{3+}	1,163	1,117	U^{4+}	1,740	1,545
Dy^{3+}	1,166	1,138			

Đã đề xuất lí thuyết mô hình về độ bền của các phức đối với việc tạo phức của các cation tám điện tử với các phối tử một răng. Nếu giả thuyết rằng, khả năng tạo phức của phối tử phụ thuộc vào điện tích, tập trung trên bề mặt của các nguyên tử cho, tức là ở xa trung tâm của cation M một khoảng cách r_M, thì đối với $\lg\beta_1$ sẽ nhận được biểu thức:

$$\lg\beta_M = \frac{e^2}{2{,}3DkT}\varphi_M\Phi(\alpha_k) + b_M = K\varphi_M\Phi(\alpha_k) + b_M, \qquad (7.29)$$

ở đây e – điện tích của điện tử; k – hằng số Boltzmann; b_M – hệ số tính đến ảnh hưởng của các hiệu ứng phụ; $\Phi(\alpha_k)$ – hàm số của các thông số của phối tử *n* răng:

$$\Phi(\alpha_k) = \sum\{(\alpha_k - \alpha_w) - \alpha_w\delta_n\};$$

α_k và α_w – các điện tích của nguyên tử cho của phối tử và của phân tử nước; δ_n – sự thay đổi của số phối trí khi tạo phức.

Thông số $K = e^2/2{,}3DkT$ ở 25°C đối với các dung dịch nước bằng $3{,}1\cdot10^{-8}$ cm. Biểu thức (7.29) phù hợp một cách định tính với biểu thức (7.28), thêm vào đó $f(L) = \Phi(\alpha_k)$.

Phương trình (7.29) mô tả chính xác sự phụ thuộc tuyến tính của $\lg\beta_M$ vào thế ion φ_M và vào đại lượng nghịch đảo của hằng số điện

môi ($1/D$), nó cũng mô tả cả sự phụ thuộc bổ sung của $\lg\beta_M$ vào n_k – số lượng các nhóm cho của từng loại k trong phối tử:

$$\lg \beta_M = \gamma_0 + \sum \gamma_k n_k , \qquad (7.30)$$

ở đây γ_0 và γ_k – các hằng số. Sự phụ thuộc của (7.30) được quan sát thấy khi các nhóm cho ít ảnh hưởng lẫn nhau. Các hệ số của các hàm dạng (7.30) đối với các nguyên tố đất hiếm được dẫn trong bảng 7.5. Đối với La^{3+}, Y^{3+}, Lu^{3+} và $I = 0$ phương trình (7.30) bị biến đổi về dạng:

$$\lg \beta^0_{La^{3+}} = -2{,}53 + 4{,}89 n_{COO^-} + 1{,}14 n_{OH} + 0{,}60 n_N , \qquad (7.31)$$

$$\lg \beta^0_{Y^{3+}} = -3{,}13 + 5{,}51 n_{COO^-} + 1{,}35 n_{OH} + 0{,}67 n_N , \qquad (7.32)$$

$$\lg \beta^0_{Lu^{3+}} = -3{,}01 + 5{,}70 n_{COO^-} + 1{,}31 n_{OH} + 0{,}89 n_N . \qquad (7.33)$$

Bảng 7.5. Các hệ số γ_0 và γ_k trong phương trình (7.28) ở I = 0,1 và 20-30°C

Cation	γ_0	γ_{COO^-}	γ_{OH}	γ_N	Cation	γ_0	γ_{COO^-}	γ_{OH}	γ_N
La	-2,53	4,25	1,14	0,6	Dy	-3,14	4,91	1,34	0,9
Ce	-2,82	4,48	1,39	0,6	Ho	-3,13	4,93	1,36	0,9
Pr	-2,68	4,45	1,31	0,8	Er	-3,17	4,95	1,37	0,9
Nd	-2,73	4,50	1,35	0,9	Tm	-3,39	5,17	1,50	0,8
Sm	-2,90	4,64	1,41	0,9	Yb	-3,07	5,04	1,33	0,9
Eu	-2,89	4,69	1,37	0,9	Lu	-3,01	5,06	1,31	0,9
Gd	-3,08	4,78	1,37	0,8	Y	-3,13	4,87	1,35	0,7
Tb	-3,13	4,84	1,36	0,9					

Đối chiếu (7.30) và (7.29) cho thấy, γ_k có ý nghĩa của $K\varphi_M(\alpha_k - \alpha_w)$. Khi chia γ_k từ các phương trình (7.31) – (7.33) cho $K\varphi_M$ (bảng 7.6) ta nhận được các giá trị $(\alpha_k - \alpha_w)$, mà những giá trị này thực tế không phụ thuộc vào việc phương trình nào được sử dụng.

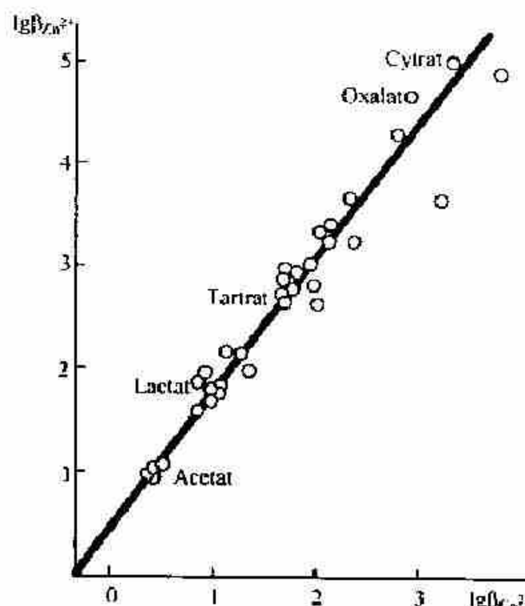
Bảng 7.6. Sự đánh giá các hiệu số điện tích $(\alpha_k - \alpha_w)$ với sự giúp đỡ của các phương trình (7.31) – (7.33)

Cation	$K\varphi_M$	$\alpha_{COO^-} - \alpha_w$	$\alpha_{OH} - \alpha_w$	$\alpha_N - \alpha_w$
La^{3+}	7,52	0,65	0,15	0,08
Y^{3+}	8,64	0,64	0,16	0,08
Lu^{3+}	9,23	0,62	0,14	0,10

Độ bền của các phức của các cation 18 điện tử. Các nguyên tử cho nitơ và lưu huỳnh có ái lực rất lớn với các cation 18 điện tử, so với các cation 8 điện tử. Các dung dịch amoniac kết tủa phần lớn các cation 8 điện tử và các cation *f* dưới dạng hydroxid, chuyển các cation 18 điện tử thành các phức amoniac bền hòa tan. Ái lực của các cation 18 điện tử đối với nguyên tử nitơ γ_N [xem phương trình (7.31)] được so sánh với ái lực của chúng đối với các nhóm chức tích điện, chứa nguyên tử oxi. Ví dụ, đối với Zn phương trình (7.31) có dạng:

$$\lg \beta_{Zn} = -1{,}52 + 2{,}90 n_{COO} + 3{,}38 n_N - 0{,}36 n_{py},$$

ở đây n_{COO} – số nhóm chức trong phối tử; n_{py} – số nguyên tử nitơ "pyridin". Tỉ số $\gamma_N : \gamma_{COO}$ là 3,38 : 2,90 = 1,17, trong khi đối với La^{3+} nó bằng 0,14.



Hình 7.13. Sự tương quan của độ bền các phức của Zn^{2+} và Ca^{2+} đối với các phối tử "oxi"

Khi so sánh các cation 8 và 18 điện tử, ví dụ Ca^{2+} và Zn^{2+}, có thể đưa ra nhóm các phối tử chỉ chứa các nguyên tử oxi là nguyên tử cho. Giản đồ tương quan đối với nhóm này được dẫn trên hình 7.13. Phương trình (7.29) có dạng:

$$\lg \beta_{Zn} = 1{,}25 \lg \beta_{Ca} + 0{,}38$$

Đại lượng 1,25 gần với tỉ số các thế ion của Zn^{2+} và Ca^{2+}, bằng 1,27.

Việc đưa các nguyên tử cho nitơ, lưu huỳnh hoặc các nguyên tử oxi phenol làm tăng $\lg\beta_{Zn}$. Điều đó có nghĩa là khi chuyển từ các

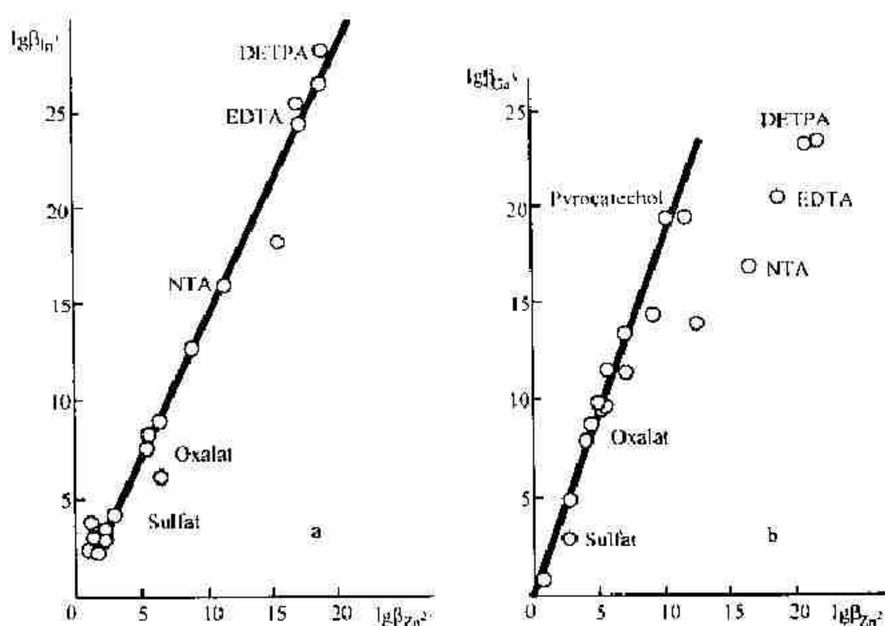
cation 8 điện tử sang các cation 18 điện tử, thì các đại lượng γ_k đối với một số nhóm chức. Nếu các giá trị $f'(L)$ đối với các phối tử là cố định đối với toàn bộ nhóm các cation 18 điện tử, thì phương trình (7.25) và hệ thức (7.25) suy ra từ đó cũng sẽ đúng ở bên trong nhóm này.

Phương trình (7.27) đối với các nhóm phối tử khác nhau có thể có các hệ số b_M khác nhau. Khi đó trên giản đồ tương quan, ví dụ Cd^{2+} - Zn^{2+} hoặc Ag^{+} - Zn^{2+} các điểm đại diện cho phối tử phân bố dọc theo các đường thẳng song song, từng đường thẳng đó tương ứng với nhóm các phối tử cùng họ. Trên các giản đồ tương quan In^{3+} - Zn^{2+} và Ga^{3+} - Zn^{2+} (hình 7.14) các điểm, đối với phần lớn các phối tử, tập trung chung quanh một đường thẳng, được mô tả bằng phương trình:

$$\lg\beta_{In} = 1,365\lg\beta_{Zn} + 1.485 \quad (7.34)$$

hoặc

$$\lg\beta_{Ga} = 1,965\lg\beta_{Zn} + 0,14. \quad (7.35)$$



Hình 7.14. Giản đồ tương quan đối với các phức của:
(a) indi và kẽm, (b) gali và kẽm

Thêm vào đó, ở Ga^{3+} các điểm đại diện cho các phối tử với độ răng 4 và lớn hơn (nitrylotriacetat – NTA, EDTA, v.v...) nằm dưới đường thẳng (7.35), vì một bộ phận các nhóm chức không được sử dụng.

Các tỉ số thế ion $\varphi_{In}/\varphi_{Zn}$ = 1,356 và $\varphi_{Ga}/\varphi_{Zn}$ = 1,992 gần với các hệ số $a_{M,Zn}$ trong các phương trình (7.34) và (7.35). Đối với các phức của Ni^{2+} và Zn^{2+} các giá trị $\lg\beta_1$ liên quan với nhau bằng hệ thức tuyến tính, tuy nhiên việc triển khai các hệ thức (7.25) cho các cation còn lại, với nửa-mức *d* bị lấp một phần, người ta chỉ thành công đối với các phối tử "chứa oxi". Theo Irving và Williams, các giá trị $\lg\beta_n$ ở $n \leq 4$ đối với các ion Mn^{2+}, Cr^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} tăng lên cùng với sự tăng thế ion hóa $M \rightarrow M^{2+}$, tức là các giá trị đó tăng lên từ Mn^{2+} đến Cu^{2+} và giảm xuống ở Zn^{2+}.

Thông số b_{MR} ảnh hưởng mạnh đến độ lựa chọn của các thuốc thử. Ở những điều kiện như nhau mà $\Delta\lg\beta_1$ càng lớn, thì sự khác biệt trong độ tạo phức của các cation M và R càng lớn. Nếu các độ tạo phức tuân theo hệ thức $\Delta\lg\beta_M = a_{MR}\lg\beta_R + b_{MR}$, thì:

$$\Delta\lg\beta_1 = \lg\beta_M - \lg\beta_R = (a_{MR} - 1)\lg\beta_R + b_{MR}.$$

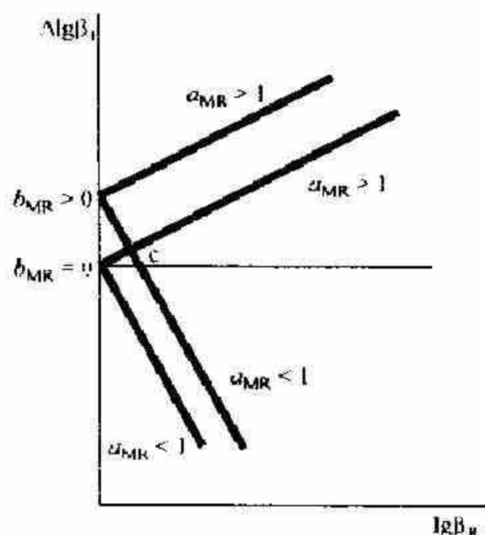
Chúng ta xét hai trường hợp: khi $b_{MR} \approx 0$ và khi $b_{MR} > 0$. Giả sử $\lg\beta_R > 0$. Nếu $b_{MR} \approx 0$, thì dấu của $\Delta\lg\beta_1$ được xác định bởi dấu của $(a_{MR} - 1)$, còn chính đại lượng đó thì tăng theo chiều tăng của $\lg\beta_R$ hoặc của f(L), tức là theo chiều tăng của độ răng của phối tử. Sự tăng độ răng của phối tử làm cho phản ứng được lựa chọn theo quan hệ với cation có các đặc trưng tĩnh điện cao.

Bảng 7.7. Sự phụ thuộc của độ bền tương đối của các phức của bạc và kẽm vào độ răng của amin

Phối tử	Độ răng	$\lg\beta_{Zn}$	$\lg\beta_{Ag}$	$\Delta\lg\beta_1$
Pyridin	1	0,95	2,01	+1,06
Amoniac	1	2,18	3,32	+1,14
Etylendiamin	2	5,56	4,70	-0,86
1,10-phenantrolin	2	6,83	5,02	-1,81
2,2'-diaminodietylamin	3	8,09	6,10	-2,80
Trietylentetramin	4	12,10	7,70	-4,40

Nếu $b_{MR} > 0$, còn $a_{MR} < 1$, thì tại các giá trị $\lg\beta_R$ nhỏ (bên trái điểm *c* trên hình 7.15) các phức của cation với các đặc trưng tĩnh điện yếu sẽ bền hơn. Khi tăng $\lg\beta_R$ cùng đại lượng f(L) hoặc độ răng của phối tử, thì các phức của cation với các đặc trưng tĩnh điện cao trở thành bền hơn. Chẳng hạn, khi so sánh Zn^{2+} và Ag^{+} (bảng 7.7) người ta thấy, độ bền của các phức của các amin một răng cao hơn đối với

bạc, còn độ bền của các phức của các amin đa răng cao hơn đối với kẽm.



Hình 7.15. Sự phụ thuộc của $\Delta lg\beta_1$ vào $lg\beta_1$

Sự phân li của các phức proton hóa. Từ hệ thức dạng (7.23) ta suy ra rằng, các phức proton hóa của các ion kim loại tách loại proton càng dễ hơn khi φ_M càng cao. Một cách định tính, điều đó xuất phát từ khái niệm về sự chống phân cực của phối tử HL bởi cation M. Ta xét sự cân bằng trong hệ có chứa cation M, phối tử L và các proton:

Các cân bằng	**Hằng số cân bằng**
M + L = ML	β_1
M + HL = MHL	β_{11}
H + L = HL	B_1
MHL = ML + H	K

Bốn hằng số đã nêu có liên quan với nhau bằng hệ thức:

$$\frac{\beta_1}{\beta_{11}} = \frac{[ML]}{[MHL]} \cdot \frac{[HL]}{[L]} = KB_1 . \qquad (7.36)$$

Khi áp dụng cho các cation M và R phương trình (7.34) có dạng:

$$\frac{\beta_M}{\beta_{11M}} = K_M B_1 ; \qquad (7.37)$$

$$\frac{\beta_R}{\beta_{11R}} = K_R B_1 . \qquad (7.38)$$

Sau khi biến đổi các phương trình (7.37) và (7.38) với việc sử dụng phương trình (7.36) ta có:

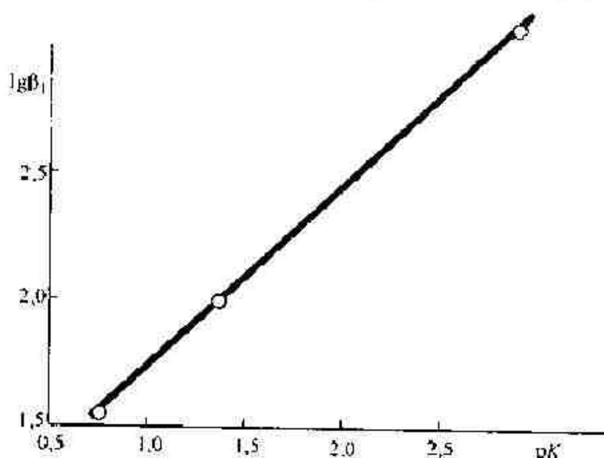
$$\lg K_M B_1 = a_{MR} \lg K_R B_1.$$

$$\lg K_M = \lg K_R + (a_{MR} - 1)\lg K_R B_1$$

hoặc

$$pK_M = pK_R - (a_{MR} - 1)\lg K_R B_1.$$

Như vậy, mối tương quan giữa pK_M và pK_R cần phải phụ thuộc vào dấu của (a_{MR} -1), vì $\lg(\beta_R/\beta_{11R}) = \lg K_R B_1 > 0$, nên phối tử proton hóa có điện tích nhỏ, độ răng nhỏ. Vì thế $pK_M < pK_R$, nếu $a_{MR} > 1$. Ở khoảng giữa của lớp chỉ thị, tức là khi [ML] = [MHL], pH = pK'. Vì vậy pH của lớp này dịch chuyển về vùng axit khi tăng φ_M.



Hình 7.16. Sự phụ thuộc của $\lg\beta_1$ của các phức Th^{4+} với các ion mono-, di- và tricloroacetat (I = 0,5) vào pK phân li của các axit tương ứng.

Sự phụ thuộc của độ bền phức chất vào các hằng số σ Taft. Hằng số bền của các phức với các phối tử cùng họ tuân theo phương trình Taft:

$$\lg \beta_M = \lg \beta_M^0 + \rho_M^* + \sigma^* \qquad (7.39)$$

ở đây α^* - hằng số Taft đối với phối tử; ρ_M^* - hệ số, không đổi đối với nhóm phối tử đã cho; $\lg \beta_M^0$ - logarit của hằng số bền của phức chất với phối tử chuẩn, đối với phối tử đó $\sigma^* = 0$. Ví dụ, có tồn tại sự phụ thuộc tuyến tính của $\lg\beta_M$ đối với phức của Th^{4+} với các ion monocacboxylat vào pK phân li của các axit tương ứng (hình 7.16) và

vào các hằng số σ^* Taft có liên quan tuyến tính với các ion monocacboxylat. Các hằng số Taft liên hệ với điện tích hiệu dụng cua các nguyên tử cho của phối tử.

Từ các phương trình (7.25) và (7.39) ta có:

$$\frac{\rho_M^*}{\rho_R^*} = a_{MR} = \frac{\varphi_M}{\varphi_R}, \qquad (7.40)$$

tức là ρ_M^* tỉ lệ với φ_M và $\lg\beta_M$ thì phụ thuộc vào điện tích hiệu dụng của nguyên tử cho càng mạnh khi thế ion của cation M càng cao.

Chương 8
TỔNG HỢP CÁC HỢP CHẤT PHỨC

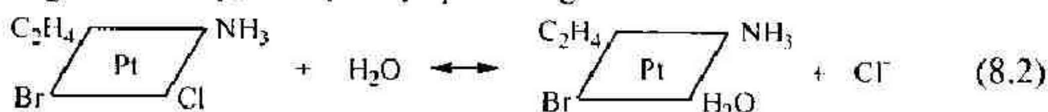
I. CÁC NGUYÊN LÍ CƠ BẢN CỦA TỔNG HỢP

Khi đánh giá tính hữu ích của một phản ứng nào đó đối với việc tổng hợp phần tử phức, cần phải làm sao cho việc thay đổi của thế đẳng nhiệt đẳng áp có giá trị âm:

$$\Delta G = -RT\ln K + \sum \nu_i \ln a_i \,. \qquad (8.1)$$

ở đây K – hằng số cân bằng; ν_i – hệ số tỉ lượng; a_i – hoạt độ của chất thứ i. Từ phương trình (8.1) cần phải kết luận rằng, có thể lựa chọn các điều kiện tổng hợp, sau khi thay đổi nồng độ các chất, cũng như áp suất và nhiệt độ, những yếu tố phụ thuộc của hằng số cân bằng. Theo nguyên lí chuyển dịch cân bằng của Le Châtelier, sự tăng nhiệt độ làm tăng hiệu suất sản phẩm của các phản ứng thu nhiệt, sự tăng áp suất làm tăng hiệu suất của các phản ứng, xảy ra theo chiều giảm thể tích. Hiệu suất tăng lên cùng với sự tăng nồng độ các chất ban đầu và giảm nồng độ các sản phẩm tổng hợp.

Để giảm nồng độ các sản phẩm, người ta áp dụng hoặc là loại bỏ các sản phẩm vào phaz dị thể (ví dụ, người ta loại bỏ dioxit lưu huỳnh hòa tan bằng cách thổi nitơ vào dung dịch), hoặc là liên kết chúng thành những chất không tan, dễ bay hơi hoặc ít phân li. Sự liên kết như thế nói lên rằng, trong hệ thống còn xảy ra thêm ít nhất một phản ứng nữa. Ví dụ, để thực hiện phản ứng:

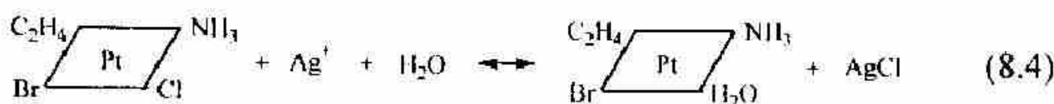


người ta thêm các ion Ag^+ vào hệ thống để kết tủa các ion clorua:



$$Ag^+ + Cl^- \leftrightarrow AgCl\downarrow \qquad (8.3)$$

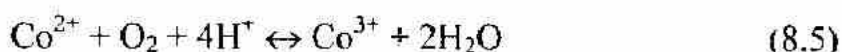
Đồng thời có thể đánh giá được hướng đi của quá trình tổng hợp, sau khi nhận được phản ứng tổng cộng:



và hằng số cân bằng cho nó. Bởi vì cân bằng (8.3) là tổng của hai cân bằng (8.1) và (8.2), nên $K_{III} = K_I \cdot K_{II}$, và để cho sự tổng hợp được thực

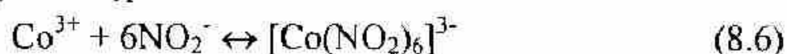
hiện, cần phải thỏa mãn các điều kiện $K_{III} \gg 1$, $K_I \gg 1/K_{II}$, tức là tích số hòa tan của AgCl cần phải nhỏ hơn nhiều so với K_I.

Nếu các chất ban đầu và các sản phẩm phản ứng cùng một lúc liên kết với nhau (ví dụ, liên kết với nhau thành phức chất), thì cần phải làm sao cho các sản phẩm phản ứng liên kết với nhau thành phức bền. Ví dụ, ta xét dung dịch axit acetic của acetat Co^{2+} trong cân bằng với oxi không khí:

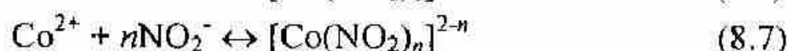


$$Co^{2+} + O_2 + 4H^+ \leftrightarrow Co^{3+} + 2H_2O \quad (8.5)$$

Cân bằng (8.4), với $K_{IV} < 1$, chuyển dịch về phía trái, tức là sự oxi hóa Co^{2+} thực tế không xảy ra. Khi thêm ion nitrit vào hệ thống thì các cân bằng sau đây được xác lập:

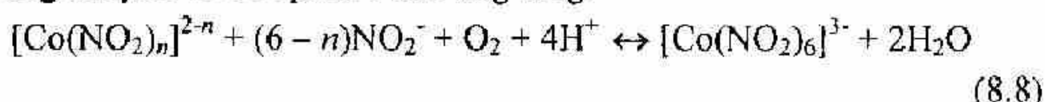


$$Co^{3+} + 6NO_2^- \leftrightarrow [Co(NO_2)_6]^{3-} \quad (8.6)$$



$$Co^{2+} + nNO_2^- \leftrightarrow [Co(NO_2)_n]^{2-n} \quad (8.7)$$

Các hằng số cân bằng K_V và K_{VI} lớn hơn 1, các cân bằng của các phản ứng chuyển về bên phải. Phản ứng tổng:



$$[Co(NO_2)_n]^{2-n} + (6 - n)NO_2^- + O_2 + 4H^+ \leftrightarrow [Co(NO_2)_6]^{3-} + 2H_2O \quad (8.8)$$

với hằng số cân bằng K_{VII} được dùng cho việc tổng hợp hexanitrocobantiat natri. Phản ứng (8.7) diễn ra với hiệu suất cao, tức là Co^{3+} được ổn định trong dạng phức nitrua.

Bởi vì $K_{VII} = (K_V / K_{VI}) \cdot K_{IV} \gg 1$, nên cần phải sao cho $K_V \gg K_{VI}/K_{IV}$, tức là $K_V \gg 1/K_{IV}$ và $K_V \gg K_{VI}$. Điều kiện $K_V \gg K_{VI}$ có nghĩa là các phức nitrua Co^{3+} cần phải bền hơn nhiều lần so với các phức Co^{2+}.

Để ổn định phần tử không bền trong khi tổng hợp, cần phải đưa nó vào một phản ứng mà hằng số cân bằng của nó lớn, còn phần tử ổn định là một mảnh cấu trúc độc lập của sản phẩm phản ứng. Trong thực tế, người ta đưa vào hệ thống loại thuốc thử bổ sung, ion ổn định kết tủa hoặc liên kết nó vào trong phức tan. Những phản ứng tổng hợp mà ΔG của chúng là âm, tức là hằng số cân bằng lớn hơn đơn vị, đều diễn ra với hiệu suất đáng kể. Các điều kiện nhiệt động học của tổng hợp đều quan trọng cả đối với phức không bền, và cả đối với các phức trơ. Nhưng khi làm việc với các phức trơ thì cần phải tính đến các yếu tố động học, đặc biệt là sự tồn tại của một cơ chế phản ứng thích hợp.

Không thể có các phương pháp vạn năng, phù hợp với việc tổng hợp hợp chất phức. Nhưng có hàng loạt tính qui luật thường gặp, cho phép thực hiện các tổng hợp có mục đích rõ rệt.

II. SỰ TÁCH ION PHỨC TỪ HỆ THỐNG CÁC PHỨC KHÔNG BỀN

Để có được hiệu suất tối đa của một ion phức mong muốn, người ta phải tạo nên những điều kiện cần thiết và tách nó sau khi đã chọn được đối ion hoặc dung môi thích hợp. Để bảo đảm tốc độ tách cao và hiệu suất cao của tủa, cần phải đạt cho được sự ưu thế của ion tách ra. Nếu không đạt được sự ưu thế, thì người ta cố gắng tạo hiệu suất cực đại. Hiệu suất cực đại của ion phức không nhất thiết phải có sự ưu thế của nó trong hệ thống. Ví dụ, các phức trung gian thường không có vùng ưu thế trong toàn bộ khoảng nồng độ của các hợp phần, còn để có được phức với số cực đại các phối tử hoặc các phức đa nhân có thể phải cần đến lượng dư nồng độ cao của phối tử hoặc của các ion kim loại.

Đôi khi người ta cũng tách từ dung dịch được ion, có mặt trong hệ thống, với lượng rất nhỏ, nếu như nó cạnh tranh thắng lợi đối với các ion khác để giành lấy ion-kết tủa (đối ion). Khi đó sẽ xảy ra sự phân hủy các phức chiếm ưu thế với sự tạo thành ion tách và liên kết nó vào tủa. Người ta chọn các đối ion theo một số nguyên tắc bán thực nghiệm của Iacimirski:

1) Tỉ số bán kính ion r_k/r_a, mà ở đó đạt được cực tiểu của độ hòa tan, đối với muối kiểu MX bằng 0,7 còn đối với các muối kiểu MX_2 – bằng 1,1. Đối với các ion phức có kích thước ion thường lớn, thì có thể dùng các anion pycrat, hexacyanoferroat, tetrathiocyanodiammincromiat, polyiodua, v.v... làm chất kết tủa của chúng; các cation: các ammiacat của Co^{3+} và Cr^{2+}, các cation của các baz ammoni bậc bốn NR_4^+, v.v...

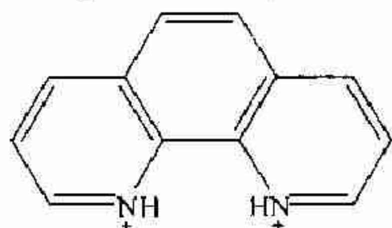
2) Độ hòa tan của các muối ở những điều kiện bằng nhau khác càng nhỏ khi điện tích cation phức càng lớn.

3) Các nhóm có khả năng tạo liên kết hydro với các phân tử nước (-OH, -COOH, $-NH_2$, v.v...) mà đi vào thành phần của tủa, thì làm tăng độ hòa tan của muối.

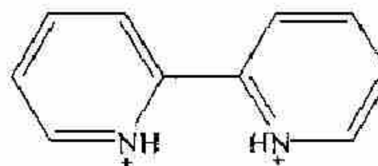
4) Sự tồn tại của độ phân cực ở bên trong ion trong những điều kiện bằng nhau khác sẽ làm giảm độ hòa tan của muối.

Các ion-chất kết tủa thường được sử dụng để tách các sản phẩm rất không bền trong dung dịch nước vào tủa không tan. Do phản ứng trong phaz rắn xảy ra chậm, nên trạng thái giả bền của các chất tinh thể là bền động học. Chẳng hạn, đã tách được các hợp chất ion $[CrOCl_4]^-$ và $[CrOCl_5]^{2-}$ đều chứa crom ở bậc oxi hóa +5. Thêm vào đó đối với $[CrOCl_4]^-$ thì các cation isoquinolinyl, quinaldinyl,

acridinyl và các amin dị vòng khác, đối với $[CrOCl_5]^{2-}$ thì các cation 1,10-phenantrolinyl và 2,2'-dipyridinyl



cation 1,10-phenantrolinyl



cation 2,2'-dipyridinyl

Các ion-chất kết tủa sử dụng trong dãy tổng hợp, được dẫn trong bảng 8.1. Để tách các cation phức $[LnA_6]^{3+}$, ở đây Ln^{3+} - ion của nguyên tố đất hiếm, còn phối tử A – pyridin, quinolin, pyperidin, axit nicotnic trong công thức betain và các amin hữu cơ khác, các anion hexathiocyanocromiat $[Cr(SCN)_6]^{3-}$ và tetrathiocyanomercuroat $[Hg(SCN)_4]^{2-}$ đã được ứng dụng.

Bảng 8.1. Các điều kiện kết tủa một số ion phức

Ion trung tâm	Ion phức	Môi trường và các điều kiện kết tủa	Ion-chất kết tủa
Ge^{4+}	$[GeCl_6]^{2-}$	Hỗn hợp etanol và HCl đậm đặc	Cs^+, Rb^+, $N(CH_3)_4^+$
Mo^{5+}	$[MoOCl_5]^{2-}$	$MoCl_5$ trong HCl đậm đặc ở 0°C	Cs^+, Rb^+, $CH_3NH_3^+$, $(CH_3)_2NH_2^+$, $(CH_3)_3NH^+$
W^{5+}	$[WOCl_5]^{2-}$	WCl_5 trong HCl đậm đặc ở 0°C	$C_5H_5NH^+$ (ion-pyridini)
U^{4+}	$[U(C_2O_4)_4]^{4-}$		$[Cr(NH_2CONH_2)_6]^{3+}$
U^{4+}	$[U(NO_3)_6]^{2-}$	Dung dịch HNO_3 với $C > 3M$	Cs^+, Rb^+, NH_4^+, các ion pyridinyl, quinolinyl, α-aminopyridinyl và α,α'-bipyridinyl
Ti^{4+}	$[TiF_6]^{2-}$	Dung dịch TiF_4+HF trong aceton	Pyridinyl, morpholinyl, các ion pyperazynyl: $(C_2H_5)_3NH^+$, $(C_2H_5)_2NH_2^+$
Co^{2+}	$[Co(SeCN)_4]^{2-}$	Dung dịch etanol của $CoCl_2$+KSeCN	$[(C_2H_5)_4N]^+$, $(C_6H_5)_4As^+$
In^{3+}	$[InCl_5]^{2-}$		NH_4^+, Rb^+, Cs^+
Th^{4+}	$[Th(CO_3)_5]^{6-}$	Từ dung dịch của $Th(NO_3)_4$+$(NH_4)_2CO_3$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Các nguyên tắc được dẫn trên đây đã được sử dụng để kết tủa các ion phức trơ. Ví dụ, cation $[Re(CO)_6]^+$ được kết tủa bằng perclorat, reinecat và tetraphenylborat $[B(C_6H_5)_4]^-$. Cation *trans*-$[PtA_4Cl_2]^{2+}$, ở đây A – etanolamin, dễ được kết tủa bằng ion $[PtCl_4]^{2-}$.

Tính chất của các cation và anion lớn kết tủa tương hỗ lẫn nhau được dùng rộng rãi trong hóa phân tích. Ví dụ, các thuốc thử thông thường dùng để kết tủa K^+, Rb^+ và Cs^+: hexanitrocobantiat $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, tetracloroplatoat $[PtCl_4]^{2-}$, tetraphenylborat $[B(C_6H_5)_4]^-$, ở mức độ thấp hơn – peclorat. Người ta dùng ion $[TlCl_6]^{3-}$ cho phân tích trọng lượng của $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Kết tủa $[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4]^{2+}$ bằng ion reinekat cho phép nghiên cứu các phương pháp phân tích định lượng các cation kim loại màu.

Khi thực hiện phản ứng thế với các ion phức trơ trong dung dịch, đôi khi tồn tại cả cation và anion – các dẫn xuất của cùng một ion kim loại. Chúng có thể kết tủa lẫn nhau. Ví dụ, khi tương tác $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ với NaCN trong dung dịch nước trong sự tương quan của các cấu tử 1:3 có tủa $[Co(NH_3)_6][Co(CN)_6]$ được tạo thành. Khi tương tác các ion $[NiA_3]^{2+}$, ở đây A – phân tử 1,10-phenantrolin hoặc $[NiA_3][Ni(CNO)_4]\cdot 2H_2O$. Điều đó cũng có thể xảy ra khi bất cân đối hóa ion phức trong môi trường nào đó.

Người ta thường thực hiện việc tổng hợp các hợp chất phức trong dung môi không phải nước hoặc trong các hỗn hợp nước-hữu cơ. Bởi vì hằng số điện môi *D* của những hỗn hợp đó nhỏ hơn *D* của nước (ngoại trừ H_2O_2, HCN lỏng, formamid $HCONH_2$), công tạo thành ion trong các môi trường đó tăng lên. Công tạo thành của ion thứ *i* trong dung dịch gần như tỉ lệ với z_i^2 / r_i và phụ thuộc tuyến tính vào $1/D$, tức là tăng lên khi giảm *D*.

Vì vậy, sự tạo phức với các phối tử-anion trong dung dịch không phải nước được tăng cường. Nếu dung môi không cạnh tranh gay gắt với phối tử thì các phức MA_n, với *n* lớn, được tạo thành; trong dung dịch nước không thể đạt được *n* lớn như thế. Chẳng hạn, từ dung dịch metanol có thể tách được $K_3[In(SCN)_6]\cdot CH_3OH$, trong lúc đó từ dung dịch dimetylformamid $HCON(NH_3)_2$ chỉ tách được $[In(SCN)_3DMF_3]$, do ái lực lớn của DMF đối với ion In^{3+}.

Công tạo thành các ion trong dung dịch nước và trong các hỗn hợp nước-hữu cơ tăng lên làm giảm độ hòa tan của các tủa. Để tách được các muối từ dung dịch nước, thường người ta thêm metanol hoặc etanol, hỗn hợp ete-rượu hoặc aceton. Ví dụ, thêm aceton vào dung dịch 17M HF, có chứa Pa^{5+} và NaF, làm kết tủa Na_3PaF_8. Tủa tạo thành được rửa bằng nước cho sạch nước cái, sau đó rửa bằng etanol

và ete. Qui trình đó cho phép giảm sự tiêu hao sản phẩm khi rửa và cuối cùng là sấy nhanh tủa.

Các dung môi hữu cơ thường tác động khác biệt đến hệ thống các phức, tức là chúng mở rộng khoảng bền của các phức riêng biệt. Thêm vào đó, đối với các phức trung gian có thể xuất hiện vùng ưu thế và hình thành các điều kiện để tách các phức trung gian đó.

Nếu phân tử nước là đối thủ cạnh tranh quá mạnh đối với phối tử, thì phối tử rất khó đẩy được nước ra khỏi aquo-ion. Việc thực hiện phản ứng trong dung môi mà các phân tử của nó có ái lực yếu với ion kim loại, sẽ cho phép nhận được các phức với phối tử đưa vào. Ví dụ, khi hòa trộn các dung dịch rượu của $NiBr_2$, $CuBr_2$ hoặc $Co(ClO_4)_2$ và của N-oxit pyridin ($C_5H_5N^+O^-$)* sẽ xảy ra việc tách tủa $[Ni(pyO)_6]Br_6$, $[Cu(pyO)_2Br_2]$ và $[Co(pyO)_6](ClO_4)_2$. Không thể tách các phức của Ni^{2+}, Cu^{2+} và Co^{2+} với N-oxit pyridin. Khi tương tác $[N(CH_3)_4]NO_3$ với $Co(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ theo tỉ lệ 2:1 trong nitrometan sẽ nhận được hợp chất màu tím $[N(CH_3)_4[Co(NO_3)_4]$. Hơn nữa, không thể tách các phức nitrat với số phối trí 4 từ dung dịch nước. Nếu loại nước trước khi tổng hợp, do tính hoạt động cho của nó quá cao, thì các hợp chất nhận được có tính hút ẩm.

Cần phải loại nước là do sự tham gia có thể có của nó vào các phản ứng oxi hóa khử với sản phẩm phản ứng hoặc với một trong các thuốc thử.

Người ta thường thực hiện các phản ứng với các chất khử mạnh trong tetrahydrofuran, ete etylic, amoniac lỏng hoặc trong các amin béo lỏng, v.v... Chẳng hạn, khi tương tác $LiAlH_4$ với $(CH_3)_2Zn$ trong ete sẽ tách được $LiZnH_3$, Li_2ZnH_4 hoặc Li_3ZnH_5 không tan trong dung môi đó. Các chất khử mạnh thường được áp dụng là các kim loại kiềm, các hỗn hống của chúng, các hydrua hoặc các borohydrua – chúng phân hủy nước, thải ra hydro.

Các chất oxi hóa thông thường, ngoại trừ flor, florua của halogen và hàng loạt các florua bậc cao của các kim loại, ít nhiều đều bền trong dung dịch nước. Vì các chất oxi hóa có chứa flor – đó là các khí hoặc các chất lỏng dễ bay hơi, nên việc oxi hóa bằng các chất oxi hóa đó thường được thực hiện không có dung môi. Ta xét tổng hợp cũng xảy ra bằng cách oxi hóa ion kim loại. Khi nung nóng hỗn hợp đồng phân tử LiF và MnF_2 trong dòng F_2 ở 350^0C thì $LiMnF_5$ màu đỏ-gạch

---

* N-oxit pyridin được kí hiệu là pyO.

được tạo thành. Ví dụ về sự tổng hợp có kèm theo việc oxi hóa và thế phối tử, là việc thu được các hợp chất màu xanh da trời $M_3[CoF_6]$ (M – Li, K, Rb hoặc Cs) khi flor hóa $M_3[Co(CN)_6]$ bằng hỗn hợp CO_2 và F_2. Khi tác dụng nước lên $M_3[CoF_6]$ có tủa đen và oxi được tách ra khi tác dụng bằng $HClO_4$ cũng tách được oxi và tạo thành dung dịch của muối Co^{2+}.

Phương pháp tương tự được áp dụng cho việc tổng hợp các phức florua của ceri (IV) và praseodym (IV). Các hợp chất M_2LnF_6 và M_3LnF_7, ở đây M – Na, K, Rb hoặc Cs, được tổng hợp bằng cách tác dụng flor lên hỗn hợp của CeO_2 hoặc Pr_6O_{11} và MCl trong môi trường CO_2 ở 400-500°C. Các sản phẩm phản ứng được làm lạnh nhanh đến –78°.

III. OXI HÓA VÀ KHỬ PHỨC CHẤT CHIẾM ƯU THẾ TRONG HỆ THỐNG CÁC ION PHỨC

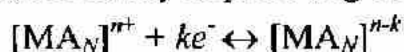
Trong hệ thống các ion phức không bền cân bằng có thể bị dịch chuyển một cách dễ dàng. Ví dụ, các ion Co^{2+} và Cr^{2+} tạo thành các phức không bền, còn các ion Co^{3+} và Cr^{3+} tạo các phức trơ, vì thế đôi khi phức của Co^{3+} hoặc Cr^{3+} dễ tổng hợp hơn bằng cách oxi hóa phức tương ứng của Co^{2+} hoặc Cr^{2+}, so với cách thực hiện phản ứng thế xuất phát từ các phức khác của Co^{3+} hoặc Cr^{3+}. Chẳng hạn, người ta thực hiện việc tổng hợp ion hexammincromi. Người ta rót dung dịch của muối Cr^{2+} đã chuẩn bị trước vào khí quyển khí trơ với hỗn hợp 525 *g* NH_4Cl và 540 *g* dung dịch amoniac 25% và lưu lại trong bình, với ống thoát khí có ống hút ẩm, cho đến khi hydro ngừng thoát ra (bên ngoài bình được làm lạnh đến 0°C). Người ta rót dung dịch màu đỏ ra và xử lí bằng một thể tích bằng nhau của etanol 95%. Sau vài giờ các tinh thể màu vàng-cam $[Cr(NH_3)_6]Cl$ được tách ra. Lọc, rửa bằng etanol và sấy khô trong không khí.

Phương pháp kiểu như thế có thể được ứng dụng mỗi khi phức ban đầu là trơ, nhưng lại dễ tổng hợp. Phương pháp tổng hợp các hợp chất phức với bậc oxi hóa không đặc trưng của ion trung tâm bao gồm việc khử phức chất bằng các hỗn hống kim loại, các borohydrua, các hydrua, v.v... Một số phối tử như: các cyanua, các phosphin, cacbonyl, một số phối tử chứa lưu huỳnh, 2,2'-dipyridin và 1,10-phenantrolin có khả năng nổi bật ổn định các trạng thái oxi hóa thấp của các nguyên tố chuyển tiếp. Trong bảng 8.2 giới thiệu một số ví dụ tổng hợp phức kim loại.

Bảng 8.2. Một số tổng hợp các phức kim loại

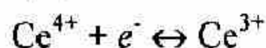
Bậc oxi hóa trong phức tổng hợp	Phương pháp tổng hợp
Cr(0)	Khi khử $K_3[Cr(CN)_6]$ bằng kali kim loại trong amoniac lỏng người ta nhận được $K_6[Cr(CN)_6]$ (màu xanh lá cây), bị oxi hóa và thủy phân trong không khí, nhưng bền trong khí quyển khí trơ.
Co(1+)	Khi khử $[Co(dipy)_2(H_2O)_2](ClO_4)_3$ bằng borohydrua natri $NaBH_4$ trong dung dịch nước-etanol người ta nhận được các tinh thể nhỏ có màu xanh đậm $Co(dipy)_2ClO_4$.
Re(1+)	Người ta thêm hỗn hống 0,4% của kali vào dung dịch nước của $K_2[ReCl_6]$ và KCN, lắc nhẹ bình phản ứng có làm lạnh trong 2-3 phút. Tách lọc tủa xanh nước biển-xanh lá cây $K_5[Re(CN)_6]\cdot 3H_2O$, rửa bằng etanol và ete.
Re(3+)	Anion $[Re(CN)_6]^{3-}$ được tạo thành khi khử dung dịch nước $K_3[Re(CN)_8]$ bằng borohydrua kali. Anion được tách ra dưới dạng tủa xanh lá cây $[Co(NH_3)_6][Re(CN)_6]$ khi thêm $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ vào dung dịch bị khử.
Mn(1-)	Khi khử dung dịch $Mn_2(CO)_{10}$ trong tetrahydrofuran bằng hỗn hống natri nhận được $Na[Mn(CO)_5]$. Có thể tách muối này bằng cách cô dung dịch trong chân không.

Khi tổng hợp $K_6[Cr(CN)_6]$, việc khử xảy ra mà không làm thay đổi số phối trí của ion trung tâm và thực tế không có sự thay đổi trong cấu trúc của phức chất, tức là xảy ra phản ứng oxi hóa-khử kiểu:



$$[MA_N]^{n+} + ke^- \leftrightarrow [MA_N]^{n-k}$$

Những phản ứng như thế dễ dàng được thực hiện với việc ứng dụng các chất oxi hóa hoặc các chất khử "thuần túy điện tử", ví dụ:



$$Ce^{4+} + e^- \leftrightarrow Ce^{3+}$$

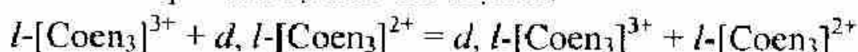


$$Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$$



$$Na \leftrightarrow Na^+ + e^-$$

Các phản ứng oxi hóa-khử của các ion phức trơ xảy ra nhanh cho phép sử dụng dạng oxi hóa hoặc dạng khử của phức làm chất xúc tác cho các phản ứng thế hoặc đồng phân hóa. Ví dụ, ta xét sự tác dụng của ion không bền và vì thế là triệt quang $[Coen_3]^{2+}$ lên hỗn hợp triệt quang của $[Coen_3]^{3+}$ và *d*-tartrat. Phức không đối quang $\{d\text{-}[Coen_3]\}_2\{d\text{-}C_4H_6O_4\}_3$ rất ít tan. Khi thêm $[Coen_3]^{2+}$ thì hầu như toàn bộ chất triệt quang (rasemat) $[Coen_3]^{3+}$ bị kết tủa dưới dạng chất không đối quang, do có sự xuất hiện của những phần mới của *d*-đồng phân, như là kết quả của sự trao đổi điện tử:

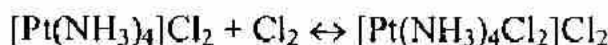


$$l\text{-}[Coen_3]^{3+} + d,l\text{-}[Coen_3]^{2+} = d,l\text{-}[Coen_3]^{3+} + l\text{-}[Coen_3]^{2+}$$

Phản ứng oxi hóa-khử này, không kèm theo sự thay đổi trong cầu phối trí nội, xảy ra nhanh, còn ion không bền tạo thành $l\text{-}[Coen_3]^{2+}$ thì nhanh chóng chuyển thành rasemat.

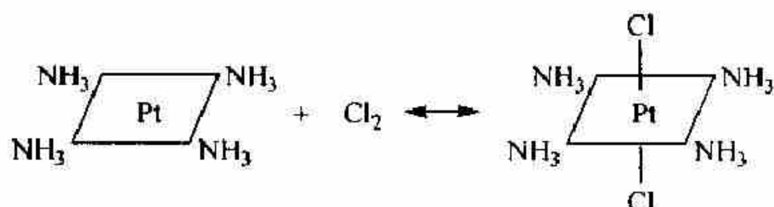
Khi sử dụng một số chất oxi hóa hoặc khử rất thường xảy ra hiện tượng "nghẹn" các sản phẩm phân hủy của thuốc thử hoặc "nghẹn" các ion của dung môi trong cầu phối trí nội của phức. Ví dụ, khi oxi hóa các dung dịch oxalat của Co^{2+} bằng ceri (IV) nhận được các anion $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$, còn khi oxi hóa bằng các chất oxi hóa có chứa oxi – hypoclorit hoặc peroxit hydro – anion hai nhân $[(C_2O_4)_2Co(C_2O_4)_2]^{4-}$.

Nếu khi oxi hóa mà số phối trí của ion trung tâm bị tăng lên, thì phản ứng thường diễn ra với việc kết hợp chất oxi hóa và phản ứng trở thành phản ứng cộng. Chẳng hạn, người ta điều chế trans-diclorotetramminplateclorua bằng cách thổi clor qua dung dịch axit clorhydric của $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Thêm vào đó, Pt^{2+} với số phối trí 4 chuyển thành Pt^{4+} với số phối trí 6:



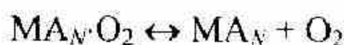
$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + Cl_2 \leftrightarrow [Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$$

Có thể hình dung sơ đồ của phản ứng trên như sau:



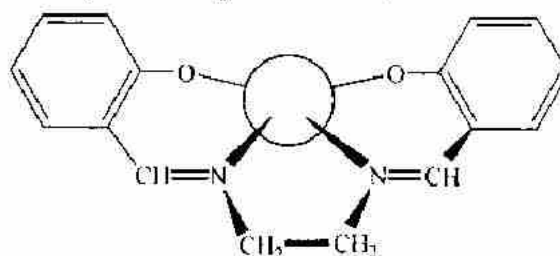
Các phức bát diện trans-bị thế của Pt^{4+} phù hợp hoàn toàn với các phức phẳng của Pt^{2+}, điều đó được dùng làm phương pháp xác lập cấu tạo của các phức Pt^{2+} và Pt^{4+}.

Nếu oxi là chất oxi hóa thì dạng khử của nó có thể phối trí dưới dạng nhóm-peroxo O_2^{2-}. Giả sử phản ứng oxi hóa là thuận nghịch: khi đó với áp suất riêng phần lớn của oxi sẽ tạo thành phức có chứa nhóm-peroxo $[MA_N \cdot O_2]$, còn sau khi giảm áp suất riêng phần thì phức bị phân hủy:



$$MA_N \cdot O_2 \leftrightarrow MA_N + O_2$$

Chính những hợp chất như thế này – hemoglobin và hemocyanin – bảo đảm sự chuyển vận oxi khắp cơ thể động vật. Chúng là những hợp chất phức của Fe^{2+} và Cu^{+}, có khả năng cộng oxi sau khi được biến đổi thành các dẫn xuất của Fe^{3+} và Cu^{2+}. Người ta cũng nghiên cứu các phức đơn giản hơn, có khả năng chuyển vận oxi một cách hiệu quả và lại được tái sinh. Hợp chất của Co^{2+} với baz Schiff, nhận được từ aldehyd salicylic và etylendiamin,



cũng như các phức của Co^{2+} với axit amin và dipeptid; các hệ thống Fe^{2+} - dimetylglioxim và Ni^{2+}- dimetylglioxim (các dung dịch baz mạnh của dimetylglioximat Ni hấp thu thuận nghịch nhiều hơn hoặc ít hơn oxi) và cuối cùng là hệ thống Mn^{2+} - phtalocyanin trong dung dịch pyridin. Đa số các phức đó là phẳng, thêm vào đó tính phẳng do cấu hình của phối tử tạo nên. Sự kết hợp của nhóm-peroxo xảy ra theo các đỉnh tự do của khối bát diện; thường đồng thời kết hợp thêm một phối tử nào đó. Ngoại lệ là các phức của Co^{2+} với các axit amin có cấu tạo bát diện: nhóm-peroxo ở đây loại trừ nhóm chức của phối tử và thay vào vị trí của nó. Sự thổi nitơ phá hủy phức với O_2^{2-}.

Người ta cũng nghiên cứu nhiều các hợp chất phức có khả năng liên kết nitơ khí quyển. Chẳng hạn, $[(C_5H_5)_2Ti]_x$ – một trong các sản phẩm khử $(\pi\text{-}C_5H_5)_2TiCl_2$ bằng natri kim loại – phản ứng nhanh và thuận nghịch với nitơ ở nhiệt độ thấp. Thêm vào đó nhận được phức xanh da trời $C_5H_5(N_2)TiC_5H_5$. Phức *cis*-$[Ru(en)_2(H_2O)_2]^{2+}$ phản ứng với nitơ ở nhiệt độ phòng trong dung dịch nước, với sự tạo thành cis-$[Ru(en)_2(H_2O)(N_2)]^{2+}$.

Phân tử nitơ là đồng đẳng điện tử của oxit cacbon và phối trí cũng theo cách tương tự: nhận được sự ghép nhóm thẳng:



$$M \leftarrow :N\equiv N$$

Các phức chứa phân tử nitơ cũng được tạo thành trong một số phản ứng của hydrazin phối trí và các hợp chất azo. Các phức tương tự có thể nhận được khi tương tác ion-nitrit phối trí với ion NH_4^+. Chẳng hạn, khi tương tác $K_2[Pt(NO_2)_4]$ với $(NH_4)_2SO_4$ ở 60-70°C và pH 1-2 người ta nhận được các phức có chứa sự ghép nhóm tuyến tính:



$$Pt - N\equiv N - Pt$$

IV. SỬ DỤNG CÁC PHẢN ỨNG THẾ PHỐI TỬ TRONG CẦU PHỐI TRÍ NỘI CỦA ION PHỨC TRƠ

Các phương pháp, được sử dụng khi tổng hợp một phức trơ từ một phức khác bằng cách thế phối tử trong dung dịch, rất giống với các phương pháp sử dụng trong hóa học hữu cơ.

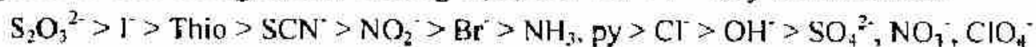
Đối với các phức không bền cũng như đối với các phức trơ chỉ xảy ra các quá trình có thể có về nhiệt động học. Sự thay đổi thế đẳng nhiệt đẳng áp ΔG liên quan tới hằng số cân bằng K của phản ứng bằng biểu thức:

$$\Delta G = -RT\ln K + RT\sum \nu_i \ln a_i \,, \qquad (8.9)$$

ở đây a_i – hoạt độ của phần tử thứ i của phản ứng; ν_i – hệ số tỉ lượng trong phương trình:

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots + \nu_i A_i + \cdots + \nu_n A_n = 0$$

trong đó ν_i đối với các sản phẩm cuối cùng được lấy với dấu " + ", còn đối với các chất đầu – với dấu " – ". Nếu lấy tất cả các thuốc thử trong trạng thái tiêu chuẩn ($a_i = 1$), thì $\Delta G = \Delta G^o = -RT\ln K$. Ta hãy xếp các phối tử theo trật tự tăng dần ΔG^o đối với phản ứng, mà trong đó chúng phải đẩy một phối tử tiêu chuẩn nào đó ra khỏi phức chất. Đó sẽ là dãy hoạt độ của các phối tử, trong đó phối tử đứng trước đẩy được từng phối tử đứng sau, nếu tất cả các thành phần của phản ứng đều ở trong trạng thái tiêu chuẩn. Từng ion kim loại cần có dãy hoạt độ của các phối tử cho riêng mình. Chẳng hạn, đối với Pt^{2+} dãy đó như sau:



$S_2O_3^{2-} > I^- >$ Thio $> SCN^- > NO_2^- > Br^- > NH_3$, py $> Cl^- > OH^- > SO_4^{2-}, NO_3^-, ClO_4^-$

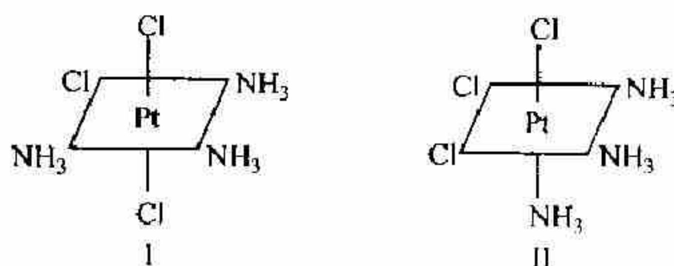
Theo nguyên lí Le Châtelier và theo phương trình (8.9) có thể bắt phối tử đứng sau trong dãy hoạt độ phải đẩy được phối tử đứng trước: để làm được việc đó cần tạo lượng dư lớn của phối tử đứng sau so với

phối tử bị đẩy ra. Ví dụ, anion $[Re(CN)_6]^{4-}$ bền trong các dung dịch nước khi có mặt lượng dư cyanua; trong các dung dịch axit thì nó được hoạt hóa đến $[Re(CN)_5H_2O]^{3-}$. Để nhận được $K_4[Re(CN)_6]\cdot 3H_2O$ thì người ta đun sôi dung dịch nước đậm đặc của $K_3[Re(CN)_5H_2O]$ với lượng dư KCN cho đến khi màu của dung dịch chuyển từ nâu sang đo-cam và sau đó làm bay hơi trong bình hút ẩm chân không.

Người ta thường sử dụng các phức cacbonat trong những trường hợp tổng hợp bằng phương pháp thế, vì theo mức độ thế có thể dễ dàng loại bỏ CO_3^{2-} dưới dạng CO_2. Ví dụ, người ta tổng hợp tricacbonatocobaltiat natri $Na_3[Co(CO_3)_3]\cdot 3H_2O$ bằng cách: thêm từng giọt dung dịch $Co(NO_3)_2$ với lượng dư H_2O_2 vào $NaHCO_3$ treo trong lượng nhỏ nước. Lọc lấy các tinh thể màu vàng lẫn xanh (màu ô-liu), rửa bằng nước, sau đó bằng etanol và cuối cùng bằng ete. Thêm lượng dư dihydroclorua của etylendiamin ($NH_2CH_2NH_2\cdot 2HCl$) vào dung dịch treo của $Na_3[Co(CO_3)_3]\cdot 3H_2O$ và đun trên bếp cách thủy, thu được dung dịch, từ đó kết tủa $[Co(en)_3]Cl_3$ bằng etanol.

Nếu phối tử hai răng tham gia vào phản ứng thế thì các vị trí *cis* trong cầu phối trí được giải phóng và khi cộng các phối tử một răng sẽ tạo thành các đồng phân *cis*. Các phức, mà trong đó ion cacbonat đóng vai trò phối tử hai răng, có giá trị đặc biệt đối với tổng hợp. Chẳng hạn, người ta tổng hợp *cis*-diaquotetrammincobaltisulfat $[Co(NH_3)_4(H_2O_2)_2]_2(SO_4)_3\cdot 3H_2O$ bằng cách hoạt hóa cacbonatotetrammincobaltisulfat $[Co(NH_3)_4CO_3]_2SO_4\cdot 3H_2O$ như sau: hòa tan 5 gam phức cacbonat trong 100 ml nước được làm lạnh, trong đó đã có sẵn 10 ml H_2SO_4 loãng. Sau khi CO_2 thoát ra, dung dịch được lọc và sau khi thêm 50-60 ml etanol, từ dung dịch người ta kết tủa được các tinh thể đỏ tươi của sản phẩm. Rửa các tinh thể trên phễu lọc bằng etano 15% và làm khô trong không khí.

Trong tổng hợp có mục tiêu của các hợp chất phức của platin và một số kim loại khác có thể sử dụng tính qui luật của ảnh hưởng *trans*. Ví dụ, từ dãy hoạt độ của các phối tử (trang 198) suy ra rằng, có thể nhận được các ion diclorotetramminplatin từ các ion triclorotriamminplatin (phức I và phức II) sau khi đã đẩy ion clorua bằng amoniac. Bởi vì ảnh hưởng *trans* của clorua lớn hơn ảnh hưởng *trans* của amoniac, nên tất cả các ion clorua trong phức II đều bền như nhau và sự thế chúng bằng amoniac khó xảy ra. Một trong các ion clorua phân bố *trans* trong phức I bị thế dễ dàng, và kết quả là người ta nhận được đồng phân *cis* sạch của $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$.



Việc tổng hợp phức phụ thuộc nhiều vào sự tồn tại của cơ chế thích hợp của phản ứng. Đối với hỗn hợp các cấu tử phản ứng, theo thông lệ, có thể có một số hướng đi của phản ứng. Những sản phẩm cuối cùng khác nhau có thể được tạo thành. Phản ứng nào có năng lượng hoạt hóa nhỏ nhất so với các phản ứng còn lại, sẽ được diễn ra. và năng lượng hoạt hóa đủ nhỏ để phản ứng có thể xảy ra ở nhiệt độ đã cho. Nếu năng lượng hoạt hóa của tất cả các phản ứng có thể có quá lớn, thì không một phản ứng nào có thể xảy ra, còn nếu năng lượng hoạt hóa của một số phản ứng gần như nhau, thì chúng sẽ xảy ra với một mức độ gần như bằng nhau.

Để tăng tốc độ tổng hợp người ta sử dụng các chất xúc tác và nhiệt độ nâng cao. Tuy nhiên những yếu tố đó hoàn toàn có thể thay đổi kết quả tổng hợp, vì hướng phản ứng, độ bền nhiệt động hoặc độ bền động học của sản phẩm phản ứng ở nhiệt độ nâng cao có thể bị thay đổi, và cuối cùng, các quá trình phụ, như sự thủy phân, được tăng cường. Ví dụ, việc oxi hóa các dung dịch Cr^{2+} trong hỗn hợp $NH_4OH + NH_4Cl$ ở 0°C cho $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$, ở 20°C thì $[Cr(NH_3)_5OH]^{2+}$ và $[Cr(NH_3)_4(OH)_2]^+$ chiếm ưu thế trong số các sản phẩm phản ứng, khi đun nóng nhận được tủa $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Ví dụ điển hình của phản ứng thế trong cầu nội của phức trơ có thể là sự hóa nước: sự thế phối tử bằng phân tử nước. Phản ứng này xảy ra ngay khi hòa tan nhiều phức trong nước: các ion H^+ và OH^- thúc đẩy nó. Chẳng hạn, để tổng hợp $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$, người ta lấy 10 gam $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ nghiền mịn vào bình nón và hòa tan, có khuấy, trong 75 ml nước, sau khi đã thêm vào đó 50 ml dung dịch nước amoniac10%. Cloropentammin trong các dung dịch kiềm yếu bị biến thành aquopentammin:



$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \leftrightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Cl^-$$

Dung dịch được lọc để lại bỏ oxit cobalt và trung hòa bằng axit oxalic. Kết tủa $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(C_2O_4)_3 \cdot 4H_2O$. Phản ứng đang xét xảy ra ở nhiệt độ phòng, oxalat được dùng làm đối ion tạo tủa.

Tương tự như vậy, việc thế Cl^- bằng SO_4^{2-} cũng xảy ra trong $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$. Người ta xử lí $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ bằng H_2SO_4 đậm đặc, sau khi loại hết HCl hỗn hợp được đun trên bếp cách thủy trong 4 giờ, pha loãng gấp đôi thể tích bằng nước, lọc và dịch lọc được để yên cho kết tủa. Tách lấy $[Co(NH_3)_5SO_4]HSO_4 \cdot 2H_2O$. Trong những điều kiện khắc nghiệt như thế của sự tổng hợp thì chỉ có clorua-ion bị thế trong cầu phối trí nội.

Từ những ví dụ đã xem xét ta có thể lập dãy đẩy phối tử ra khỏi cầu nội của các phức của Co^{3+}: $NH_3 > H_2O > SO_4^{2-} > Cl^-$.

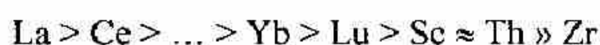
V. TỔNG HỢP CÁC HỢP CHẤT PHỨC VỚI SỰ GIÚP ĐỠ CỦA PHÉP SẮC KÍ VÀ PHÉP ĐIỆN DI

Các phương pháp áp dụng cho các phức không bền đều thích hợp cho việc tách ion phức ra khỏi hỗn hợp các phức trơ. Tuy nhiên các yêu cầu đối với khả năng lựa chọn của tác nhân tách, của chất kết tủa-đối ion, của dung môi, v.v... ở đây rất cao. Khi xử lí hỗn hợp các phức không bền bằng lượng dư chất kết tủa ta thu được tủa chỉ từ một phức không bền nói trên. Nếu các ion phức trơ giống nhau về tính chất, thì khi lắng tủa bằng lượng dư chất kết tủa ta thu được hỗn hợp các sản phẩm.

Sự di trú của các phức trơ, trong hỗn hợp của chúng, dưới tác dụng của các lực điện di khuếch tán hoặc các lực nào khác xảy ra đối với từng loại ion với tốc độ đặc trưng. Việc ứng dụng phép sắc kí trong tổng hợp các hợp chất phức là dựa trên cơ sở đó. Phép sắc kí và phép điện di có thể được ứng dụng trong tổng hợp, tinh chế và tách các hợp chất phối trí. Ví dụ, tinh chế $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ khỏi $[Cr(NH_3)_5(H_2O)]^{3+}$ và $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]^{3+}$ trên cột trao đổi ion nhồi Al_2O_3; ứng dụng phép điện di cao tần trên giấy cho tổng hợp các phức cloroaquo của Rh^{3+}, Ir^{3+} và Pt^{4+}, v.v...

Khi oxi hóa dung dịch axit nitric của $Cr(ClO_4)_2$ bằng oxit nitơ nhận được hỗn hợp các cation $[Cr(H_2O)_5NO]^{2+}$, $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ và $[(H_2O)_5CrOCr(H_2O)_5]^{4+}$. Người ta cho hấp thu hỗn hợp này lên ionid dạng H^+, rửa giải bằng dung dịch $HClO_4$. Sự rửa giải phụ thuộc mạnh vào điện tích ion: 0,2 *M* $HClO_4$ rửa được $[Cr(H_2O)_5NO]^{2+}$, 0,5 *M* $HClO_4$ – $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, còn 2,0 *M* $HClO_4$ – cation điện tích bốn dimer.

Trong phép điện di trên giấy trong dung dịch 1 *M* của axit glycolic quan sát thấy trật tự sau đây của tốc độ chuyển động của các ion kim loại đến catod:



$$La > Ce > \ldots > Yb > Lu > Sc \approx Th \gg Zr$$

còn trong dung dịch 3*M* của glycolat natri thì các phần tử chứa ion kim loại di chuyển về anod. Khi điện di các phức của Co(III) với sự hiện diện của NH_4Cl, nhờ độ linh động khác nhau của các cation nên sau 6 giờ các cation $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ dịch chuyển về catod được 12,95 cm, các cation $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ – được 9,30 cm, còn các cation trans-$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^{+}$ - được 4,55 cm.

Ở phần lớn các đồng phân *cis* độ linh động trong các điều kiện sắc kí thấp hơn so với các đồng phân *trans*. Ở các phần tử không điện tích hoặc một điện tích sự khác nhau trong tốc độ là rất cao, bảo đảm sự tách hiệu quả cao. Ở các ion đồng phân điện tích cao độ linh động ion gần nhau và vì vậy chúng khó tách ra khỏi nhau. Để tách được có thể sử dụng bất kì loại sắc kí nào. Người ta thường sử dụng cột nhồi Al_2O_3 hoặc nhồi nhựa trao đổi ion. Ví dụ, nhờ sắc kí mà người ta tách được các đồng phân *cis* và *trans* của $[Pt(NH_3)_2Br_2]$ và $[Pt(NH_3)_2I_2]$. Để tách các đồng phân quang học người ta sử dụng các chất nhồi từ các chất hoạt động quang học. Việc ứng dụng dung dịch không phải nước cho phép người ta sử dụng axit *D*-tactic, *D*-lactoza, v.v..., đối với các dung dịch nước người ta sử dụng celluloz trao đổi ion.

VI. TỔNG HỢP CÁC HỢP CHẤT PHỨC KHÔNG CÓ DUNG MÔI

Các phaz khí, các chất rắn và các thể nóng chảy của chúng thường tham gia vào các tổng hợp ở nhiệt độ cao. Hướng của những tổng hợp đó phụ thuộc vào khả năng tách loại một sản phẩm nào đó trong số các sản phẩm của phản ứng dưới dạng phaz khí, và phụ thuộc vào năng lượng mạng tinh thể của các chất cuối cùng. Nhiệt độ cao thúc đẩy việc xác lập cân bằng trong hệ thống, vì vậy ý nghĩa của cơ chế bị giảm sút.

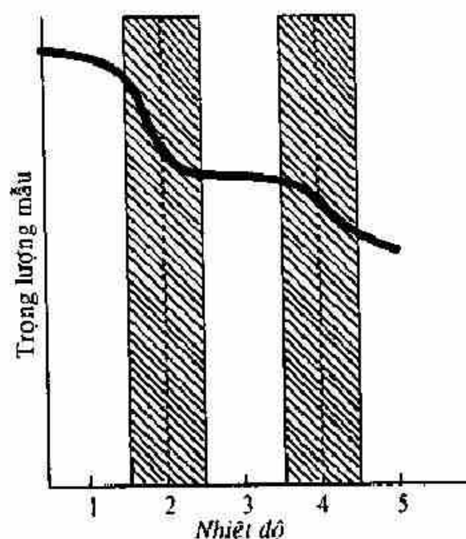
Đồng phân hóa nhiệt độ cao. Việc nung nóng có thể gây ra 1) chuyển phức chất từ biến thể giả bền thành biến thể bền; 2) chuyển phức chất về biến thể nhiệt độ cao, nếu có biến thể đó. Ở chế độ làm lạnh thích hợp có thể "kìm hãm" biến thể này và có thể nhận được nó trong vùng nhiệt độ thấp.

Phản ứng nhiệt độ cao của hợp chất. Sự tạo thành $NaCoF_3$ khi nung hỗn hợp khan nước NaF và CoF có thể là ví dụ điển hình của những phản ứng như thế. Trong một số trường hợp những phản ứng như thế chỉ xảy ra sau khi nung chảy một trong các cấu tử. Có thể nhận được các hợp chất phức khi có sự tham gia của các cấu tử dễ bay hơi. Chẳng hạn, để nhận được phức màu cam $[C_5H_5NH]_3[TiCl_6]$ người ta trộn lẫn $TiCl_3$ khan nước với lượng dư clorua pyridin và nung hỗn

hợp trong ampul ở 150°C. $[C_5H_5NH]Cl$ không phản ứng được chiết ra bằng cloroform.

Sự tạo thành của một hợp chất phức mới từ các sản phẩm ban đầu khi thực hiện phản ứng trong phaz rắn được khẳng định nhờ các nghiên cứu nhiệt động học và cấu trúc bằng nhiễu xạ tia X. Sự xuất hiện hợp chất mới cũng có thể được phát hiện nhờ xây dựng giản đồ thành phần – tính chất, đặc biệt là giản đồ nóng chảy.

Phản ứng phân hủy các hợp chất phức. Các phản ứng này xảy ra đặc biệt dễ dàng khi loại trừ phối tử bay hơi hoặc loại trừ các sản phẩm phân hủy. Nếu phối tử được loại trừ theo từng bậc, thì hợp chất phức trung gian bền vững trong một khoảng nhiệt độ nào đó. Có thể xác lập khoảng nhiệt độ đó sau khi nghiên cứu sự phụ thuộc của lượng chất vào nhiệt độ: nó tương ứng với đoạn nằm ngang của đường cong nhiệt động học (hình 8.1). Ví dụ cho các hợp chất phức được tổng hợp như thế có thể là $NiCl_2 \cdot py$ màu vàng sáng, được điều chế bằng cách nung $NiCl_2 \cdot 4py$ màu xanh dương trong một giờ ở 115°C; có thể là các hợp chất $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ và trans-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, nhận được khi phân hủy $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ (100 – 125°C) và $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (195 – 200°C) tương ứng.

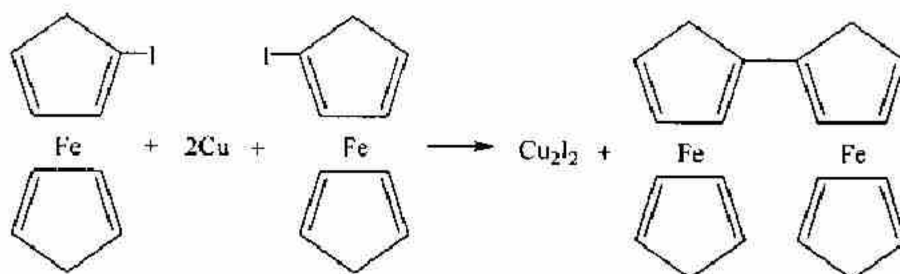


Hình 8.1. Đường cong nhiệt độ phân hủy chất:

1- vùng bền của chất ban đầu; 2- vùng chuyển chất ban đầu sang chất trung gian; 3- vùng bền của chất trung gian; 4- vùng chuyển chất trung gian sang chất cuối cùng;5- vùng bền của chất cuối cùng

VII. SỬ DỤNG PHẢN ỨNG CỦA CÁC PHỐI TỬ BỊ PHỐI TRÍ

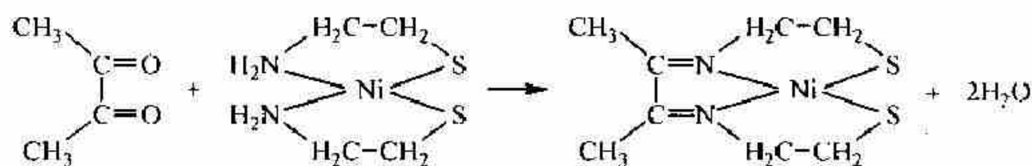
Việc sử dụng các phương pháp thông thường của tổng hợp hữu cơ trong những điều kiện, mà phối tử không thể bị tách khỏi ion kim loại trung tâm, là một phương tiện mạnh để nhận được các hợp chất phối trí đa dạng. Các phản ứng kiểu như thế được thống nhất dưới tên gọi "phản ứng tổ hợp". Chẳng hạn, phản ứng điều chế biferrocenyl từ iodoferrocen (60 – 150°C) tương tự như phản ứng trùng ngưng của các hydrocacbon bị thế bằng iod có sự giúp đỡ của đồng:



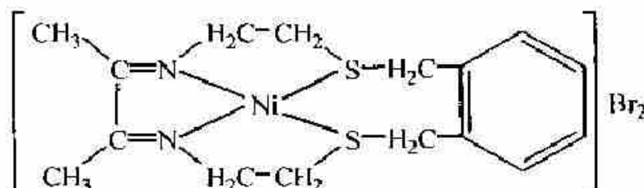
Nếu phối tử tự do là một tập hợp các dạng đồng phân hoặc các cấu dạng, thì khi phối trí nó được gắn chặt vào một dạng nhất định, mà dạng đó có thể không phải là đặc trưng của phối tử tự do*. Điện tích hiệu dụng trên các nguyên tử của phối tử bị thay đổi dưới sự tác động của ion kim loại và của các phối tử còn lại.

Ảnh hưởng của sự phối trí đến các phản ứng của các phối tử trong phép gần đúng thứ nhất có thể hình dung dưới dạng hai hiệu ứng độc lập nhau: hiệu ứng điện tử thay đổi được hoạt tính tương đối của các tâm phản ứng, và hiệu ứng hình học thể hiện ở chỗ, a) một phần các tâm phản ứng khi phối trí có thể bị chắn bởi tác dụng của các thuốc thử tấn công; b) một số nhóm chức của phối tử có thể bị ép lại gần nhau, làm thuận lợi cho các phản ứng tái sắp xếp nội phân tử hoặc đóng mạch; c) sự định hướng cứng lẫn nhau của các phối tử láng giềng cho phép thực hiện sự ngưng tụ chúng, được gọi là "tổng hợp trong khuôn" Ví dụ, phức vuông phẳng của nikel (II) với mercaptoetylamin được ngưng tụ với acetylaceton:

* Chẳng hạn, phân tử glycin xuất hiện trong các phức *cis*- và *trans*-$[Pt(NH_2CH_2COOH)_2Cl_2]$ sau khi nó phối trí qua nitơ, mặc dầu trong dung dịch nó tồn tại dưới dạng tautome của betain $^+NH_3CH_2COO^-$, trong đó nitơ đã bị mất hết các tính chất cho.



còn sản phẩm tổng hợp với dibromoxylen, cho hợp chất với phối tử chứa vòng 14 cạnh:



Hiệu ứng điện tử thể hiện mạnh mẽ hơn trong các phức acetylaceton và các β-diketon khác, mà các anion của chúng khi phối trí được ổn định trong dạng enol. Nhờ hoạt động phân cực của cation trên nguyên tử trung tâm của cacbon nên có điện tích nâng cao và nguyên tử hydro trên đó dễ dàng bị thế bằng các nhóm I, Br, Cl, SCN, NO_2, ...

Các phản ứng của các phối tử bị phối trí thường được sử dụng để thực hiện các tổng hợp hữu cơ, nhưng không phải để điều chế các hợp chất mới. Khi đó, ion kim loại đóng vai trò chất xúc tác, còn hợp chất phối trí đóng vai trò hợp chất trung gian. Chẳng hạn, người ta tổng hợp 2,2'- dipyridyl bằng cách nung pyridin với $FeCl_3$ khan nước. Sự tạo thành phức pyridin của sắt là giai đoạn trung gian của quá trình.

Các hợp chất của kim loại được sử dụng rất rộng rãi làm chất xúc tác cho các phản ứng polyme hóa olefin.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

Cotton F. and Wilkinson G., *Advanced inorganic chemistry*, Vol. 3, Wiley & Sons, New York, 1968.

Day M. and Selbin J., *Theoretical inorganic chemistry, Second edition*, Reinhold , New York, 1969.

Huheey J., *Inorganic chemistry*, Parts 10, 11, Third edition, Harper & Row, New York, 1983.

Jørgensen C.K., *Absorption spectra and chemical bonding in complexes*, Pergamon, Oxford, 1962.

Jaffé H.H., Orchin M., *Symmetry in chemistry*, Wiley & Sons, New York, 1965.

Jones M., *Elementary coordination chemistry*, Prentice-Hall, London, 1964.

Lewis G.N., *J. Amer. chem. Soc.*, 38, 762 (1916).

Lewis J., Wilkins R.G. (Edited), *Modern coordination chemistry*, Interscience, New York, 1960.

Nguyễn Thanh Hồng, *Tính chất và phản ứng của hợp chất phối trí*, NXB Đại học quốc gia TP Hồ Chí Minh, 2004.

Orgel L., *An introduction to transition-metal chemistry: Ligand-field theory*, Wiley & Sons, London, 1960.

Pauling L., *The nature of the chemical bond*, Third edition, Cornell University, 1960.

Sidgwick N.V., *The electronic theory of valency*, Oxford University Press, 1927.

Werner A., *Z. anorg. Chem.*, 3, 267 (1893).

Werner A., *Ber.*, 44, 1887 (1911).

Бабко А.К., *Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах*, "АН УССР", Киев, 1955.

Берсукер Л.Б., *Электронное строение и свойства координационных соединений*, "Химия", Ленинград, 1976.

Гельман А.Д. и др., *Комплексные соединения в трансурановых элементов*, "АН СССР", Москва, 1961.

Гринберг А.А., *Введение в химию комплексных соединений*, "Химия", М.-Л., 1966.

Грибов Л.А., *Введение в молекулярную спектроскопию*, "Химия", Москва, 1976.

Желиговская Н.Н., Черняев И.И., *Химия комлексных соединений*, "Высшая Школа", Москва, 1966.

Оргел Л., *Введение в химию переходных металлов*, "Мир", Москва, 1964.

Россоти Ф., Россоти Х., *Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах*, "Мир", Москва, 1965.

"*Синтез неорганических соединений*", под ред. Джолли У., т. I, "Мир", Москва, 1966.

Скорик Н.А., Кумок В.Н., *Химия координационных соединений*, "Высшая Школа", Москва, 1975.

Щлефер Г.Л., *Комплексообразование в растворах*, "Химия", Москва, 1968.

Яцимирский К.Б. и др., *Химия комлексных соединений редкоземельных элементов*, "Наукова думка", Киев, 1966.

MỤC LỤC

TS. NGUYỄN THANH HỒNG

CƠ SỞ
HOÁ HỌC PHỐI TRÍ

Chịu trách nhiệm xuất bản : TS. PHẠM VĂN DIỄN
Biên tập : TRỊNH QUANG TRUNG
ĐOÀN THANH ĐIỀN
Sửa bài : ĐOÀN THANH ĐIỀN
Bìa : QUANG MINH

NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
70 Trần Hưng Đạo, Hà Nội
CHI NHÁNH NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT
28 Đồng Khởi – 12 Hồ Huấn Nghiệp, Q.1, Tp.HCM
Đt: (08) 8225062 – 8296628 – 8290228

Mã số $\frac{547}{\text{KHKT-2008}}$ 414 – 2008/CXB/430 – 16/KHKT

In 800 cuốn, khổ 16 x 24 cm tại Công ty Cổ phần In Tổng Hợp Liksin. Giấy phép xuất bản số : 414-2008/CXB/430-16/KHKT. Cấp ngày 14/5/2008. In xong và nộp lưu chiểu tháng 6 năm 2008.

CƠ SỞ HÓA HỌC PHỐI TRÍ

- Ngày nay, môn hóa học phối trí nắm phần chủ đạo trong hóa học vô cơ, dần dần đã có vị trí nổi bật trong các môn khoa học khác như : Hóa học hữu cơ, hóa học phân tích, hóa lí... ngay cả trong hóa sinh.
- Tác giả viết cuốn sách này muốn cung cấp cho bạn đọc những hiểu biết cơ bản về môn **hóa học phối trí**. Môn học mà Chatt J nói là nơi gặp gỡ của tất cả các môn hóa học.



Giá : 39.000đ